

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Modificação de filmes do compósito alginato de sódio-poli(etileno glicol)-glicerol
com óxidos de tungstênio e titânio: interações físicas que
influenciam no transporte de carga.

Cássia Miriam Lucas da Silva

Tese de Doutorado
Natal/RN, fevereiro de 2014

Cássia Miriam Lucas da Silva

**MODIFICAÇÃO DE FILMES DO COMPÓSITO
ALGINATO DE SÓDIO-POLI(ETILENO GLICOL)-GLICEROL COM ÓXIDOS DE
TUNGSTÊNIO E TITÂNIO: INTERAÇÕES FÍSICAS QUE INFLUENCIAM NO
TRANSPORTE DE CARGA.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos
requisitos para obtenção do grau de Doutora em Química.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Gorette Cavalcante.

NATAL, RN

2014

Divisão de Serviços Técnicos
Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN
Biblioteca Setorial do Instituto de Química

Silva, Cássia Miriam Lucas da.

Modificação de filmes do compósito alginato de sódio-poli(etileno glicol)-glicerol com óxidos de tungstênio e titânio: interações físicas que influenciam no transporte de carga / Cássia Miriam Lucas da Silva. - Natal, RN, 2014.
125 p.: il.

Orientadora: Maria Gorette Cavalcante.

Tese (Doutora em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Físico-Química – Tese. 2. Filmes de alginato de sódio – Tese. 3. Plastificante glicerol. – Tese. 4. Interações físicas – Tese. 5. Condutividade extrínseca – Tese. 6. Espectroscopia de impedância eletroquímica - Tese. I. Cavalcante, Maria Gorette. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- IQ

CDU 544 (043.2)

Cássia Miriam Lucas da Silva

**MODIFICAÇÃO DE FILMES DO COMPÓSITO
ALGINATO DE SÓDIO-POLI(ETILENO GLICOL)-GLICEROL COM ÓXIDOS DE
TUNGSTÊNIO E TITÂNIO: INTERAÇÕES FÍSICAS QUE INFLUENCIAM NO
TRANSPORTE DE CARGA.**


Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutora em Química.

Aprovada em: 28 de fevereiro de 2014.


Comissão Examinadora:


Dra. Maria Gorette Cavalcante – UERN (orientadora)


Dr. Carlos Alberto Martinez Huitle – UERN


Dr. Djalma Ribeiro da Silva – UERN


Dr. José Alzamir Pereira da Costa – UERN


Dra. Suely Souza Leal de Castro – UERN

A Anderson André, meu agradável companheiro, que está sempre presente e disposto a prosseguir junto comigo. Um grande motivo que não me faz pular da carroça.

Ao meu querido filhinho, Anderson André Junior (“In memoriam”), que me ensinou a falar sem palavras e, apenas com seu olhar me deu uma lição de superação e conquista.

Aos meus pais, Manoel e Severina Lucas, e irmãos Fabiano, Kátia, Ênia e Iara. Sem vocês sou incompleta.

AGRADECIMENTOS

A Prof.^a Dr.^a Maria Gorette Cavalcante pela orientação, paciência e incentivo. Sempre pronta para levantar a equipe acreditando no nosso potencial.

Ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da UFRN. Sou grata a prof.^a Dr.^a Sibele Pergher e prof. Dr. Carlos Huitle, pela compreensão e lealdade, permitiram-me cumprir meu propósito.

Ao Prof. Dr. Djalma Silva, pela prontidão em ajudar na conclusão desse trabalho, aos prof. Dr. José Alzamir (UERN) e Dr.^a Suely Castro (UERN) pela disponibilidade para participar das discussões finais.

A CAPES pela bolsa de estudo.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da UFRN: Elias Januário, Roberta Patrícia, Wiliam Gomes e Gilberto neto. Foi muito bom conhecer, trabalhar e aprontar com todos vocês. Vocês são únicos e incríveis. E, a todos que faz parte dessa história: Gilson Ferreira, Márcia Lisboa, Carol e Zózimo. Vocês tornam fácil cumprir a tarefa.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura, Espectroscopia de raios X por dispersão de energia e difração de raios X dos filmes.

Ao Laboratório de Química Inorgânica da UFRN, pelas análises de reflexão total atenuada.

A Prof.^a Raquel Franco, pelas proveitosas discussões das imagens de microscopia eletrônica de varredura e dos gráficos de difração de raios X.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para conclusão desse trabalho.

Aos meus familiares: Anderson André (esposo), Manoel e Severina Lucas (pais), Fabiano, Kátia, Ênia e Iara (irmãos), Sheila, Elias e Aurivan (cunhados) e Israel, Ingrid, Rebeca (sobrinhos). Com vocês tudo se torna mais divertido.

E, finalmente, àquele que é meu melhor companheiro, que traz a existência e, um dia me convidou carinhosamente para começar a minha própria história. Obrigado paizinho pelo privilégio da vida.

“A vida nem sempre é o que parece, o que você vê ou sente não é tudo o que existe.”

Myles Munroe

“É incrível! Tudo é incrível.” (como diz meu velho pai).

Manoel Lucas

RESUMO

A associação entre polímeros e sais iônicos, por interação física, é uma forma eficiente de preparação de filmes com interessantes propriedades mecânica e elétrica. Embora a combinação física entre os polímeros e os sais e a obtenção de filme autossustentável pelo método de evaporação possa ser facilmente conseguida, as propriedades desse novo composto pode ser bem diferentes dos componentes separados. Este trabalho descreve as novas propriedades elétricas do compósito alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol sem e com modificação com os sais de tungstato de sódio e tetrabutóxido de titânio através de interações físicas entres eles. A preparação do filme se deu pelo método sol-gel, tanto da matriz polimérica pura (alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol) como da matriz polimérica dopada com diferentes alíquotas, 1, 2, 3 e 4 mL, da solução de tungstato de sódio na concentração de 1mmol/L e, 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 mL de tetrabutóxido de titânio, adicionadas diretamente na matriz; em uma amostra da mistura polimérica, também foi estudada a mistura das maiores concentrações dos dois sais associados. Os filmes foram caracterizados através da reflexão total atenuada (ATR), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e as contribuições dos sais nas propriedades elétricas dos filmes foram analisadas através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O filme de alginato de sódio com o poli(etileno glicol) apresenta rigidez mecânica dificultando a trabalhabilidade do filme, entretanto, a adição do glicerol reduz as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas diminuindo essa fragilidade devido ao pequeno tamanho da cadeia, permitindo que seja inserido com mais facilidade entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, exerça maior influência sobre as propriedades mecânicas do que a maior molécula do poli(etileno glicol). As interações físicas são comprovadas através dos espectros de ATR. As bandas características do alginato não são deslocadas e ocorre aumento da área das bandas e favorecimento de vibrações na presença do glicerol. Os difratogramas evidenciaram a predominância do comportamento amorfo nos filmes. As análises de MEV mostraram a predominância de uma superfície mais lisa quando o glicerol está presente nos filme e, na presença dos sais, as micrografias apresentam a existência de poros e irregularidade superficiais, assim como, heterogeneidade. Quando os sais estão associados no mesmo filme há a predominância de distribuição de microestruturas. Através da EIE observou-se que a associação do glicerol e PEG no filme de NaAlg produz um comportamento característico de

transporte de carga com uma condutividade na ordem de $10^{-4} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Quando o compósito está associado com o tungstato de sódio apresenta um comportamento de armazenamento de carga e, quando a associação é com o tetrabutóxido de titânio o transporte de carga é favorecido, sendo esse comportamento observado também no filme com a mistura dos sais, gerando valor de condutividade na ordem de $10^{-3} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$. A associação dos sais na matriz polimérica aumenta a mobilidade iônica extrínseca do compósito e melhora suas propriedades condutoras.

Palavras-chave: Filmes de alginato de sódio. Plastificante glicerol. Interações físicas. Condutividade extrínseca. Espectroscopia de impedância eletroquímica.

ABSTRACT

The association between polymers and ionic salts by physical interaction, is an efficient way of making films with interesting mechanical and electrical properties. Although physical combination of polymers and salts and the obtaining of self-sustaining film by evaporation method can be easily achieved, the properties of this new compound may be different from the separate components. This work describes the electrical properties of new composite sodium alginate/poly(ethylene glycol)/glycerol with and without modification with the salts of sodium tungstate and titanium tetrabutoxide through physical interactions among them. The preparation of the film made by the sol-gel method, both the pure polymer matrix (sodium alginate/poly (ethylene glycol)/glycerol) and the polymeric matrix doped with varying rates 1, 2, 3 and 4 mL solution of sodium tungstate at a concentration of 1 mmol/L, and 0,1, 0,2, 0,3, and 0,4 ml of titanium tetrabutoxide in a sample of the polymer mixture, was studied the mixture of higher concentrations of the two salts associated. The films were characterized by attenuated total reflection (ATR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-Ray Spectroscopy Energy Dispersive (EDS) and the contributions of salts on the electrical properties of the films were analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The film of sodium alginate with poly (ethylene glycol) has mechanical rigidity making it difficult the workability of the film, however, the addition of glycerol reduces the intermolecular forces between the polymer chains reducing such fragility due to the small size of the chain, allowing it to be inserted more easily in the polymer chain, and thus exert greater influence on the mechanical properties of the poly(ethylene glycol) larger molecule. Physical interactions are proven through the ATR spectra. The characteristics bands of alginate are not displaced, increasing the area of the bands and favors of vibrations in the presence of glycerol occurs. The XRD patterns showed the predominance of the behavior amorphous in films. SEM analyzes showed the predominance of a smoother surface when glycerol is present in the film, and when the salts are associated micrographs show the existence of pores and surface irregularities, as well as heterogeneity. When salts are associated in the same film there is a predominant distribution of microstructures. Through the EIS it was observed that the association of glycerol and PEG in NaAlg film produces a characteristic behavior of charge transport with a conductivity on the order of $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. When the composite is associated with sodium tungstate presents a charge storage behavior, and when the association is with the titanium tetrabutoxide charge transport is favored, and in the film with the mixture of the salts the

conductivity value is in the order $10^{-3} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$. The association of salts increases the extrinsic ionic mobility of the composite and improvement in their conductive properties.

Keywords: Films sodium alginate. Glycerol plasticizer. Physical interactions. Extrinsic conductivity. Electrochemical impedance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Estrutura representativa dos monômeros do ácido agínico. (a) ácido α -D-manurônico, (b) ácido β -L-gulurônico.....	29
Figura 2-	Fragmento da cadeia polimérica da estrutura do alginato formado por blocos M, blocos G e blocos MG.....	29
Figura 3-	Conformação dos blocos constituídos de resíduos do ácido agínico: (a) ácido α -L-gulurônico e (b) β -D-manurônico.....	30
Figura 4-	Estrutura química do alginato de sódio.....	31
Figura 5-	Fluxograma do esquema principal para o isolamento de alginato de sódio a partir de algas marinhas.....	32
Figura 6-	Estrutura do poli(etileno glicol).....	35
Figura 7-	Estrutura química do glicerol (a), desenho molecular em 3D (b).....	38
Figura 8-	Confômero de menor energia em meio aquoso, determinado por métodos DFT.....	39
Figura 9-	Imagem do dióxido de titânio.....	42
Figura 10-	Formação de $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a partir do precursor neutro $[\text{H}_2\text{WO}_4]^0$	44
Figura 11-	Imagem da agitação de uma solução polimérica de NaAlg.....	47
Figura 12-	Fluxograma da formação dos filmes poliméricos preparados por evaporação do solvente.....	48
Figura 13-	Filme polimérico autossustentável de NaAlg preparado pelo método de evaporação.....	48
Figura 14-	Fluxograma da preparação dos filmes poliméricos com as quatro alíquotas diferentes da solução de tungstato de sódio (0,001mol/L).....	49
Figura 15-	Fluxograma da preparação dos filmes poliméricos com as quatro alíquotas diferentes de tetrabutóxido de titânio, como adquirido.....	50
Figura 16-	Fluxograma da preparação do filme polimérico com as maiores alíquotas da solução de tungstato de sódio e tetrabutóxido de titânio como adquirido.....	50

Figura 17-	Representação do caminho do feixe de radiação na reflexão total atenuada.....	53
Figura 18-	Circuito elétrico e diagrama de impedância correspondente.....	55
Figura 19-	Diagrama de bode.....	57
Figura 20-	AUTOLAB USB INTERFACE para medida de EIS.....	57
Figura 21-	Eletrodos paralelos usados para os contatos elétricos.....	58
Figura 22-	Difratograma do $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em forma de pó.....	60
Figura 23-	A imagem mostra a representação esquemática da célula unitária monoclinica ilustrando as distorções dos clusters octaédricos. A ilustração apresenta o $[\text{CoO}_6]$ e $[\text{WO}_6]$	60
Figura 24-	Difratograma do TiO_2 em forma de pó em temperatura ambiente.....	61
Figura 25-	Difratograma do alginato de sódio em pó em temperatura ambiente.....	62
Figura 26-	Difratograma do poli(etileno glicol) em forma de pó em temperatura ambiente.....	63
Figura 27-	Difratogramas dos filmes alginato de sódio e do compósito polimérico APG.....	64
Figura 28-	Difratogramas dos filmes dos compósitos poliméricos APG, APG/W e APG/TBT.....	64
Figura 29-	Micrografia do pó de alginato de sódio com aumento de 250x (5kV).....	65
Figura 30-	Micrografia do pó de poli(etileno glicol) com aumento de 250x (5kV).....	66
Figura 31-	Micrografia do pó de tungstato de sódio com aumento: 200x em 15 kV.....	66
Figura 32-	Regiões de análise pontual por ERXDE no tungstato de sódio em pó. Imagem da MEV com ampliação de 1.000x em 15 kV....	67
Figura 33-	Micrografia do filme de alginato de sódio puro com ampliação de 500x e 2000x (5kV).....	68
Figura 34-	Micrografia do pó de alginato de sódio puro com ampliação de 500x (5kV).....	68

Figura 35-	Micrografia do filme de alginato de sódio/glicerol com ampliação de 500x e 2000x (5kV).....	69
Figura 36-	Regiões de análise pontual por ERXDE no Filme de NaAlg-Glicerina.....	69
Figura 37-	Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol) com ampliação de 500x (5kV) e 2000x (5KV e 15kV).....	70
Figura 38-	Micrografia do pó de poli(etileno glicol) com ampliação de 500x (5kV).....	71
Figura 39-	Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol com ampliação de 500x (5kV) e 2000x (5kV e 15kV).....	71
Figura 40-	Micrografia do pó de tungstato de sódio com aumento de 500x (5kV).....	72
Figura 41-	Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/1mL Na ₂ WO ₄ com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5 e 15KV).....	73
Figura 42-	Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol /2mL Na ₂ WO ₄ com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5 e 15kV).....	73
Figura 43-	Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/3mL Na ₂ WO ₄ com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5 e 15kV).....	74
Figura 44-	Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/4mL Na ₂ WO ₄ com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5kV e 15kV).....	74
Figura 45-	Percentual em peso do tungstênio em relação ao sódio nas amostras dos filmes dos compósitos poliméricos que receberam alíquotas da solução de tungstato de sódio.....	75
Figura 46-	Micrografia do TiO ₂ com aumento de 400x (20kV) pelo método elétrons secundários.....	76
Figura 47-	Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/0,1mL tetrabutóxido de titânio com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5kV e 15kV).....	76
Figura 48-	Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/0,2mL tetrabutóxido de titânio com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5kV e 15kV).....	77

Figura 49-	Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/0,3mL tetrabutóxido de titânio com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5kV e 15kV).....	77
Figura 50-	Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/0,4mL tetrabutóxido de titânio com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5kV e 15kV).....	78
Figura 51-	Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/4mL NaWO ₄ /0,4mL tetrabutóxido de titânio com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5 e 15kV).....	79
Figura 52-	Espectro de infravermelho dos filmes poliméricos pelo método de ATR.....	79
Figura 53-	Ampliação do espectro de infravermelho dos filmes poliméricos correspondentes ao número de onda de 2000-500 cm ⁻¹	80
Figura 54-	Espectro de ATR dos filmes dos compósitos poliméricos com alíquotas de sal.....	82
Figura 55-	Faixa de frequência usada: 10 ⁻³ a 10 ⁶ Hz.....	82
Figura 56-	Diagrama de nyquist dos filmes poliméricos em temperatura ambiente (a) Ampliação do gráfico de nyquist para valores de impedância em maiores frequências (b).....	84
Figura 57-	Gráfico da condutividade elétrica dos filmes poliméricos.....	85
Figura 58-	Diagrama de bode dos filmes poliméricos.....	86
Figura 59-	MEV do filme AP com ampliação de 1000x em campo elétrico de (a) 5 kV e (b) 15 kV para primeira amostra e (c) 5 kV e (d) 15 kV para a segunda amostra.....	87
Figura 60-	Circuito elétrico equivalente proposto para os ajustes dos resultados de impedância dos filmes poliméricos A, AP, AG e APG.....	88
Figura 61-	Ajuste escolhido para o gráfico de bode do filme A.....	90
Figura 62-	Ajuste do circuito elétrico (figura 60) para o diagrama do filme AP no formato de bode.....	90
Figura 63-	Ajuste do circuito elétrico (figura 60) para o diagrama do filme AG no formato de bode.....	91
Figura 64-	Ajuste do circuito elétrico (figura 60) para o diagrama do filme APG no formato de bode.....	92

Figura 65-	Diagrama de nyquist dos filmes poliméricos com tungstato de sódio em várias concentrações a temperatura ambiente (a) Ampliação do gráfico de nyquist para valores de impedância em maiores frequências (b).....	93
Figura 66-	Diagrama de bode do filme APG puro e dos filmes APG com tungstato de sódio (APG-XTS).....	95
Figura 67-	Gráfico de frequência do ângulo de fase máximo na região de baixas frequências, $\phi_{\text{máx}}$ (baixa frequência), em função da concentração de Na_2WO_4 no filme APG.....	95
Figura 68-	Circuito elétrico equivalente proposto para ajuste dos resultados de impedância para os filmes poliméricos com tungstato de sódio.....	96
Figura 69-	Diagrama de nyquist dos filmes poliméricos com tetrabutóxido de titânio (APG-YTBT) em várias concentrações, a temperatura ambiente (a) Ampliação do gráfico de nyquist para valores de impedância em maiores frequências (b).....	97
Figura 70-	Diagrama de bode dos filmes poliméricos com tetrabutóxido de titânio (APG-YTBT).....	98
Figura 71-	Circuito elétrico equivalente proposto para ajuste dos resultados de impedância, obtidos para os filmes poliméricos com tetrabutóxido de titânio.....	99
Figura 72-	Diagrama de nyquist dos filmes poliméricos com tungstato de sódio e tetrabutóxido de titânio, respectivamente, e com os sais associados, todos a temperatura ambiente (a). Ampliação do gráfico de nyquist para valores de impedância em maiores frequências (b).....	101
Figura 73-	Diagrama de bode dos filmes poliméricos com tetrabutóxido de titânio e tungstato de sódio nas maiores concentrações (APG- $\text{X}_4\text{TSY}_4\text{TBT}$).....	102
Figura 74-	Circuito elétrico equivalente proposto para ajuste dos resultados de impedância, obtidos para os filmes poliméricos com tetrabutóxido de titânio.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Porcentagens dos monômeros, ácido manurônico e ácido gulurônico, proporção entre os monômeros e porcentagem de alginato para várias espécies de algas pardas.....	28
Tabela 2-	Propriedades físico-químicas do glicerol a 20 °C.....	39
Tabela 3-	Reagentes usados na fabricação dos filmes.....	46
Tabela 4-	Percentual de peso e atômico dos elementos presentes nas regiões indicadas na Figura 32 do espectro 1 e espectro 2.....	67
Tabela 5-	Percentual de peso e atômico dos elementos presentes nas regiões indicadas na figura 36 do espectro 1 e espectro 2.....	70
Tabela 6-	Número de onda com suas respectivas indicações para o filme de alginato de sódio.....	80
Tabela 7-	Valores de resistência do filme e de polarização, baseado no programa do autolab, e a condutividade para os filmes poliméricos.....	84
Tabela 8-	Valores experimentais de ângulo de fase (ϕ), em altas frequências, para os filmes poliméricos.....	86
Tabela 9-	Valores dos elementos de fase constante, respectivamente, em altas (CPE_1) e baixas (CPE_2) frequências, de acordo com o ajuste do circuito elétrico equivalente.....	89
Tabela 10-	Valores de resistência do filme, resistência de polarização e condutividade para os filmes APG-XTS baseados no programa do AUTOLAB.....	94
Tabela 11-	Valores de capacitância, respectivamente, em altas (CPE_1) e baixas (CPE_2) frequências de acordo com o ajuste para os filmes APG-XTS.....	96
Tabela 12-	Valores de resistência do filme, resistência de polarização e condutividade para os filmes APG-YTBT baseado no programa do AUTOLAB.....	98
Tabela 13-	Valores de capacitância, respectivamente, em altas (CPE_1) e baixas (CPE_2) frequências de acordo com o ajuste para os filmes APG-YTBT.....	100
Tabela 14-	Valores de resistência do filme, resistência de polarização e condutividade para os filmes APG-X ₄ TSY ₄ TBT baseado no programa do AUTOLAB.....	102

Tabela 15-	Valores de capacitância, respectivamente, em altas (CPE_1) e baixas (CPE_2) frequências de acordo com o ajuste para os filmes.....	103
Tabela 16-	Percentual de peso e atômico dos elementos presentes na região espectro 1, figura 32.....	116
Tabela 17-	Percentual de peso e atômico dos elementos presentes na região espectro 2, figura 32.....	116
Tabela 18-	Percentual de peso e atômico dos elementos presentes na região espectro 1.....	117
Tabela 19-	Percentual de peso e atômico dos elementos presentes na região espectro 2.....	117

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1-	Espectro 1 do EDS pontual do pó de Na_2WO_4	116
Gráfico 2-	Espectro 2 do EDS pontual do pó de Na_2WO_4	116
Gráfico 3-	EDS pontual do Espectro 1 do Filme AG.....	117
Gráfico 4-	EDS pontual do Espectro 2 do Filme AG.....	117

LISTA DE SÍMBOLOS

$\gamma\text{-WO}_3$	Trióxido de tungstênio na estrutura monoclínica.
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.
ATR	Reflexão Total Atenuada.
DRX	Difração de Raios X.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia.
$(\Omega.\text{cm}^{-1})/(\text{S}.\text{cm}^{-1})$	Unidades de condutividade.
$\text{mA}.\text{cm}^{-2}$	Unidade de densidade de corrente.
IPCE	Eficiência da conversão dos fótons incidentes em corrente.
nm	Nanômetro.
AFM	Microscopia de Força Atômica.
RMN	Ressonância Magnética Nuclear.
$\text{g}.\text{mol}^{-1}$	Massa molecular/massa molar.
$\text{g}.\text{cm}^{-3}$	Densidade.
Pa.s	Viscosidade.
°C	Temperatura.
$\text{k}.\text{cal}.\text{g}^{-1}$	Unidade de Caloria.
$\text{mN}.\text{m}^{-1}$	Tensão superficial.
$\text{mN}(\text{mK})^{-1}$	Coefficiente de temperatura.
DFT	Teoria de densidade funcional.
$\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$	Energia de Ativação.
VTF	Modelo de condução.
$(\text{mol/L})/\text{M}$	Unidades de molaridade.

mL/ μ L	Unidades de volume em litros.
cm/cm ⁻¹ /cm ²	Centímetro.
kV	Kilo volt.
mA	Miliampere.
θ	Ângulo de referência.
mHz/ MHz	Unidades de frequência em hertz.
mV	Milivolt.
A	Filme de alginato de sódio puro.
APG	Filme de alginato de sódio-poli(etileno glicol)-glicerol.
APG-XTS	Filme de alginato de sódio-poli(etileno glicol)-glicerol/tungstato de sódio.
APG/YTBT	Filme de alginato de sódio-poli(etileno glicol)-glicerol/tetrabutóxido de titânio.
Å	Ângstrom.
PCPDFWIN	Dados do DRX (cartas cristalográficas).
FWHM	Arquivo de dados do DRX (cartas cristalográficas).
Ω	Ohm.
ϕ	Ângulo de fase.
CPE	Elemento constante de fase.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	24
2	OBJETIVOS.....	27
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	27
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
3	DESENVOLVIMENTO TEÓRICO.....	28
3.1	ÁCIDO ALGÍNICO.....	28
3.1.1	Estrutura Química.....	29
3.1.2	Alginato de Sódio (NaAlg).....	31
3.1.3	Produção do Alginato de Sódio.....	31
3.1.4	Formação de Filmes.....	33
3.1.5	Seletividade de Íons nas Ligações.....	33
3.1.6	Aplicação.....	34
3.2	POLI(ETILENO GLICOL) (PEG).....	35
3.2.1	Estrutura Química.....	35
3.2.2	Aplicação.....	36
3.3	PLASTIFICANTE.....	37
3.3.1	Propriedades Químicas do Plastificante Glicerol.....	38
3.3.2	Aplicações.....	40
3.4	DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	41
3.4.1	Estrutura.....	41
3.4.2	Aplicações.....	43
3.5	TUNSGSTATO DE SÓDIO.....	43
3.5.1	Estrutura.....	44
3.5.2	Aplicação.....	45

4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	46
4.2	METODOLOGIA.....	46
4.2.1	Soluções Precursoras Poliméricas e dos Sais.....	46
4.2.2	Formação dos Filmes.....	47
4.2.2.1	Formação dos Filmes Poliméricos.....	47
4.2.2.2	Formação dos Filmes Poliméricos com os Sais.....	49
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	50
4.3.1	Difração de Raios X (DRX).....	50
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
4.3.3	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (ERXDE).....	52
4.3.4	Reflexão Total Atenuada (ATR).....	52
4.3.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	59
5.1.1	Difratogramas de Raios X dos Compostos em Forma de Pó.....	59
5.1.1.2	Difratogramas de Raios X do Tungstato de Sódio Dihidratado.....	59
5.1.1.3	Difratograma de Raios X do Óxido de Titânio.....	61
5.1.1.4	Difratograma de Raios X do Alginato de Sódio em Forma de Pó.....	62
5.1.1.5	Difratograma de Raios X do Poli(Etileno Glicol) em Forma de Pó.....	62
5.1.2	Difratograma de Raios X do Filme de Alginato de Sódio Puro e dos Filmes dos Compósitos Poliméricos Sem e Com os Sais.....	63
5.2	ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	65
5.2.1	Os Reagentes Como Adquirido.....	65
5.2.2	Filmes Poliméricos.....	67

5.2.3	Filmes Poliméricos com Alíquotas do Tungstato de Sódio.....	72
5.2.4	Filmes Poliméricos com Alíquotas do Tetrabutóxido de Titânio.....	75
5.2.5	Filmes Poliméricos com Alíquotas do Tungstato de Sódio e Tetrabutóxido de Titânio.....	78
5.3	ANÁLISE POR REFLEXÃO TOTAL ATENUADA.....	79
5.4	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	82
5.4.1	Filmes Poliméricos.....	83
5.4.1.1	Parâmetros de Impedância Eletroquímica Extraídos do Circuito Elétrico Equivalente Ajustado aos Diagramas de Bode dos Filmes Poliméricos.....	88
5.4.1.1.1	<u>Análise individual dos parâmetros elétricos, na região de menores frequências, para o circuito elétrico equivalente dos filmes poliméricos.</u>	89
5.4.1.1.1.1	<u>Filme A.....</u>	89
5.4.1.1.1.2	<u>Filme AP.....</u>	90
5.4.1.1.1.3	<u>Filme AG.....</u>	91
5.4.1.1.1.4	<u>Filme APG.....</u>	91
5.4.2	Filmes Poliméricos Com Tungstato De Sódio.....	92
5.4.2.1	Parâmetros de Impedância Eletroquímica Extraídos do Circuito Elétrico Equivalente Ajustado aos Diagramas de Bode dos Filmes Poliméricos Com Tungstato de Sódio (APG-XTS).....	95
5.4.3	Filmes Poliméricos Com Tetrabutóxido de Titânio.....	96
5.4.3.1	Parâmetros de Impedância Eletroquímica Extraídos do Circuito Elétrico Equivalente Ajustado no Diagrama de Bode.....	99
5.4.4	Análise do Filme Polimérico APG Associado Com o Tungstato de Sódio e o Tetrabutóxido de Titânio.....	100
5.4.4.1	Parâmetros de Impedância Eletroquímica Extraídos do Circuito Elétrico Equivalente Ajustado ao Diagrama de Bode.....	103
6	CONCLUSÃO.....	104
	REFERÊNCIAS.....	106
	APÊNDICE A - Picos de difração de raios X em 2θ referentes aos planos de difração da estrutura do $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	115

APÊNDICE B - Gráficos de EDS das regiões de análise pontual.....	116
APÊNDICE C - Gráficos de EDS das áreas de análise dos filmes APG/XTS, APG/YTBT e APG/X ₄ TSY ₄ TBT.....	118
APÊNDICE D - Ajuste teórico para o espectro de bode dos filmes poliméricos.....	119
APÊNDICE E - Ajuste teórico para o espectro de bode dos filmes poliméricos com o sal de tungstato de sódio.....	121
APÊNDICE F - Ajuste teórico para os espectros de bode dos filmes poliméricos com o sal de tetrabutóxido de titânio.....	123
APÊNDICE G - Ajuste teórico para os espectros de bode dos filmes poliméricos com a associação dos sais de tungstato de sódio e tetrabutóxido de titânio.....	125

1 INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas tem crescido o interesse na preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânico que, com variações sistemáticas da composição, pode-se obter características específicas para as aplicações de interesse (SMITHA; SRIDHAR; KHAN, 2005).

O transporte iônico em eletrólitos sólidos poliméricos difere dos fenômenos que envolvem o transporte iônico em polímeros condutores (PENDZING et al., 1996; LI-MING et al., 1997; MASAYOSHI et al., 1997; DE PAOLI et al., 1997a; DE PAOLI et al., 1997b). Os eletrólitos sólidos poliméricos são formados, basicamente, por polímeros não-condutores que contêm sais iônicos dissolvidos em sua matriz e o transporte iônico ocorre por meio do movimento segmental da cadeia polimérica (VINCENT, 1987). Trata-se, portanto, de um polímero condutor extrínseco.

O alginato é um carboidrato coloidal hidrofílico extraído de várias espécies de algas marinhas (*Phaeophyceae*) (LASTA, 2002). O copolímero é constituído de ácido β -D-manurônico e resíduos de ácido α -L-gulurônico de composição amplamente variada e estrutura sequencial. Um grande interesse tem sido despertado pelo alginato, uma vez que esse material apresenta um grande potencial na sua aplicação como filmes biopoliméricos e componentes de revestimento. Uma característica do alginato de importância para aplicações biológicas e industriais é a interação com outros polímeros e sais, podendo-se obter filmes com várias propriedades diferentes, em que essas propriedades vão depender dos compostos, em quantidade e natureza, que estão interagindo (LISBOA, 2005; LUCAS, 2007).

O poli(etileno glicol) é um simples e representativo polímero linear que apresenta notáveis propriedades físico-químicas e biológicas, com comportamento interessante, tanto em mistura com outros polímeros como no estado puro (VRANDECIC et al., 2010). É um polímero sintético não-tóxico, obtido através da polimerização do óxido de etileno. Apresenta várias propriedades como a hidrofiliabilidade, solubilidade em água e em solvente orgânico, não apresenta toxicidade e a sua incapacidade de reagir com anticorpos resultantes de uma resposta imunológica é o que possibilita o seu uso para muitas aplicações biomédicas e na biotecnologia (YUAN; DENG, 2001).

O trióxido de tungstênio, WO_3 , é um semicondutor que, em temperatura ambiente, tem estrutura monoclínica (γ - WO_3). Apresenta propriedades óptica, elétrica, estrutural e defeitos muito interessantes. Todas estas propriedades são consequência de sua estrutura cristalina ter semelhança com a estrutura perovskita sem um átomo no centro do cubo. O WO_3 tem sido um

semicondutor bastante estudado devido ao seu potencial em aplicações tais como: sensores químicos e biológicos, células fotoeletrocromicas e síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânico (YAKOVKIN; GUTOWSKI, 2007; DEB, 2008).

O dióxido de titânio puro é um sólido cristalino, branco, inerte, não tóxico e estável. É um polimorfo que apresenta forma estrutural tetragonal (anatásio e rutilo) e ortorrômbica (bruquita) (LISBOA, 2005). Tem aplicação conhecida na indústria de farmácia e alimentos. Nas indústrias, também, é usado como pigmento branco em tintas, sensor de gás, protetor de corrosão e camadas ópticas, células solares, purificação do meio ambiente como aglutinante de águas produzidas, em dielétricos de elevadas constantes e altas resistências elétricas (COSTA et al., 2006).

Os óxidos dos metais de transição estão sendo estudados desde a década de 70, com o objetivo de serem aplicados em dispositivos ópticos e elétricos por possuírem propriedades óticas reversíveis e estáveis quando submetidos a uma diferença de potencial, e nessa área estão sendo estudados filmes de WO_3 (BATHE; PATIL, 2007). Outro óxido que se destaca na literatura científica como um destes materiais é o dióxido de titânio.

Novos materiais estão sendo preparados com o objetivo de otimizar propriedades através de combinações entre compostos orgânico-inorgânicos, recebendo a denominação de híbridos orgânico-inorgânicos. Por serem misturados em nível molecular, adquirem uma estrutura que não somente somam as características individuais de cada componente da composição como, também, são dependentes do sinergismo da mistura e de sua morfologia ou interface correspondente, gerando comportamentos variados (JOSÉ; PRADO, 2005 e MARIA, 2011).

Neste trabalho foram preparados filmes compósitos a partir da mistura dos polímeros alginato de sódio e poli(etileno glicol), sem e com glicerol, como também, com adição de sais de tetrabutóxido de titânio e tungstato de sódio, separados e associados, formando filmes híbridos orgânico-inorgânicos. Esta associação, através de interações físicas, melhorou a condutividade do compósito.

As propriedades elétricas foram avaliadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), enquanto a caracterização físico-química foi realizada por reflexão total atenuada (RTA), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (ERXDE).

Observamos que, nas interações entre os compostos nos filmes de alginato de sódio, o Glicerol se comportou como um facilitador do transporte de cargas, melhorando a condutividade elétrica do filme em uma ordem de grandeza ($10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e, quando está

associado com o PEG na base alginato de sódio-poli(etileno glicol)-glicerol, o transporte é controlado e caracterizado por migração de carga aumentando em duas ordens de grandeza ($10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) com relação ao filme de alginato de sódio puro. Quando os sais, tungstato de sódio e tetrabutóxido de titânio, são incorporados na matriz polimérica a condutividade é favorecida chegando à ordem de grandeza de $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, apresentando um bom desempenho no transporte de carga em comparação ao filme de alginato puro ($10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparar filmes de alginato de sódio-poli(etileno glicol)-glicerol com óxidos de tungstênio e titânio através do processo sol-gel e, então, estudar as propriedades elétricas dos filmes poliméricos usando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Também, caracterizar físico-quimicamente por análises de reflexão total atenuada (RTA), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (ERXDE).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Encontrar a proporção do glicerol com relação ao alginato/PEG para a formação de filmes com melhor trabalhabilidade.
- Preparar filmes poliméricos com diferentes razões de óxidos de titânio e tungstênio pelo método de evaporação.
- Analisar o comportamento elétrico dos filmes e investigar relações entre as propriedades elétricas dos filmes com cada óxido e, também, dos filmes com associações dos óxidos.
- Investigar a influência do meio reacional e carga elétrica dos óxidos sobre as propriedades elétricas dos filmes estudados.

3 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

3.1 ÁCIDO ALGÍNICO

O polissacarídeo alginato foi escrito pela primeira vez em em 1881 pelo químico britânico E.C.C. Stanford (PHILLIPS; WILLIAMS, 2009). Este polissacarídeo encontra-se em abundância em algas paria, sendo um importante componente estrutural de formação, que pode chegar até 40% de matéria seca. A indústria se beneficia do alginato por meio das propriedades de capacidade de retenção de água, gelificação, viscosificação e estabilidade.

O ânion do polissacarídeo (ácido algínico), presente nos tecidos das algas, associa-se a diferentes tipos de cátions por meio de uma reação de troca iônica com os sais presentes no mar. Por essa razão, o ácido algínico apresenta-se como um gel insolúvel, devido à reticulação com os íons presentes em meio aquoso como o sódio, cálcio, magnésio, estrôncio e bário (HAUG, 1964).

Esse copolímero apresenta diferentes proporções monoméricas que são responsáveis pela relação estrutura-função, tais como, resistência mecânica e flexibilidade em diferentes algas ou mesmo entre diferentes tecidos constituintes da mesma planta (ANDRESEN et al., 1977).

As algas pardas pertencem à classe *Phaeophyceae* e são a fonte de obtenção principal do ácido Algínico. Entre elas existem várias espécies que variam de tamanho, forma e porcentagem de monômero presente na cadeia polimérica. Consequentemente, a qualidade do alginato depende da espécie da alga usada na extração e, as principais algas utilizadas para a produção comercial de alginatos são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Porcentagens dos monômeros, ácido manurônico e ácido gulurônico, proporção entre os monômeros e porcentagem de alginato para várias espécies de algas pardas.

Espécie	% M	% G	M:G	% de NaAlg (% algas secas)
Laminaria Hyperborea	30	70	0,43	25-27
Laminaria Digitata	55	45	1,20	20-26
Macrocystis Pyrifera	60	40	1,50	26
Ascophyllum Nodosum	65	35	1,86	26-28
Lessonia Nigrescens	60	40	1,50	35
Ecklonia Maxima	55	45	1,20	40

M - ácido manurônico, G - ácido gulurônico e NaAlg – alginato de sódio.

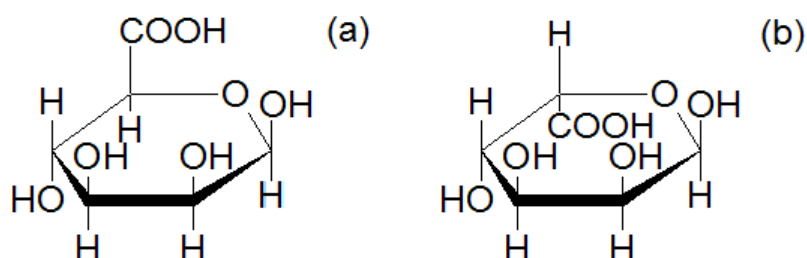
Fonte: LASTA, 2002.

3.1.1 Estrutura Química

O ácido alginato é um polissacarídeo linear constituído por duas unidades monoméricas, o ácido β -D-manurônico (M) e o ácido α -L-gulurônico (G). Esses se agrupam em blocos aleatórios, de sequências MM e MG, unidos por ligações glicosídicas $\beta(1-4)$; e blocos GG e GM, unidos por ligações glicosídicas $\alpha(1-4)$. A representação estrutural dos monômeros do ácido algínico é mostrada na figura 1.

Figura 1- Estrutura representativa dos monômeros do ácido algínico.

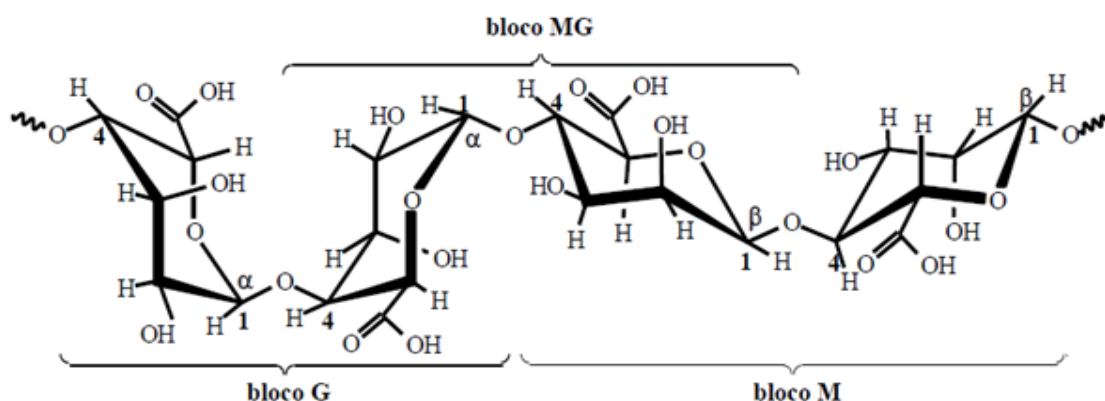
(a) ácido α -D-manurônico, (b) ácido β -L-gulurônico.



Fonte: PHILLIPS, 2009.

A representação estrutural de um fragmento da cadeia polimérica do ácido algínico é apresentada na Figura 2.

Figura 2- Fragmento da cadeia polimérica da estrutura do alginato formado por blocos M, blocos G e blocos MG.

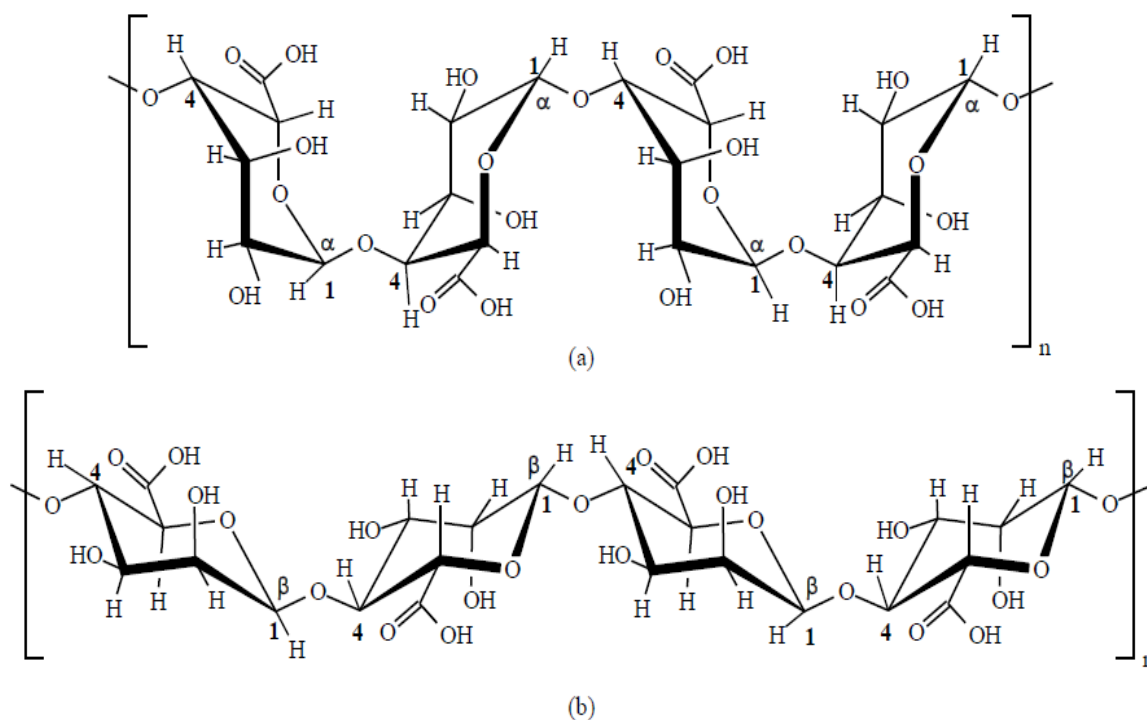


Fonte: Kawaguti, 2008.

A cadeia estrutural polimérica depende do tipo de bloco predominante. Regiões onde predomina o bloco M formam um polímero linear devido às ligações dos grupos equatoriais C_1 e C_4 , enquanto que, regiões onde o bloco G predomina, a estrutura polimérica tem a forma de cachos resultantes das ligações dos grupos axiais C_1 e C_4 , Figura 3. Essas formas de cadeias são muito importantes nas propriedades poliméricas.

A característica dos géis mostra uma importante diferença relacionada ao tipo de bloco dos monômeros. Géis de alginatos que apresentam maior porcentagem de blocos M são mais elásticos e dificilmente sofrem sinérese (expulsão de líquidos do gel). Os géis com maior porcentagem de blocos G são mais rígidos e quebradiços, podem sofrer sinérese (COTTRELL et al., 1980)

Figura 3- Conformação dos blocos constituídos de resíduos do ácido algínico: (a) ácido α -L-gulurônico e (b) β -D-manurônico.

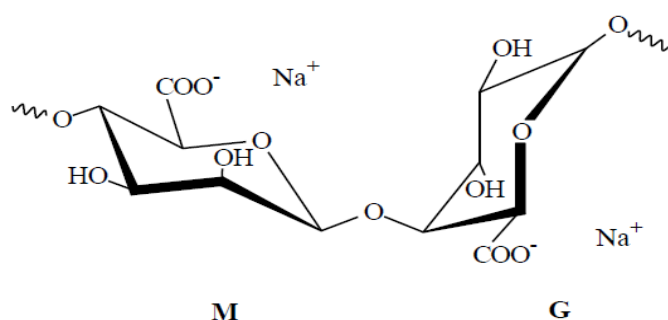


Fonte: Kawaguti, 2008.

3.1.2 Alginato de Sódio (NaAlg)

O alginato de sódio é um sal proveniente do ácido algínico. A Figura 4 apresenta um fragmento da sua estrutura. Este é o mais empregado na indústria e comumente utilizado na indústria alimentícia como espessante e emulsificante (DENNIS, 1987).

Figura 4- Estrutura química do alginato de sódio.



Fonte: Desenho feito no programa ACD/FREE baseado em PHILLIPS, 2009.

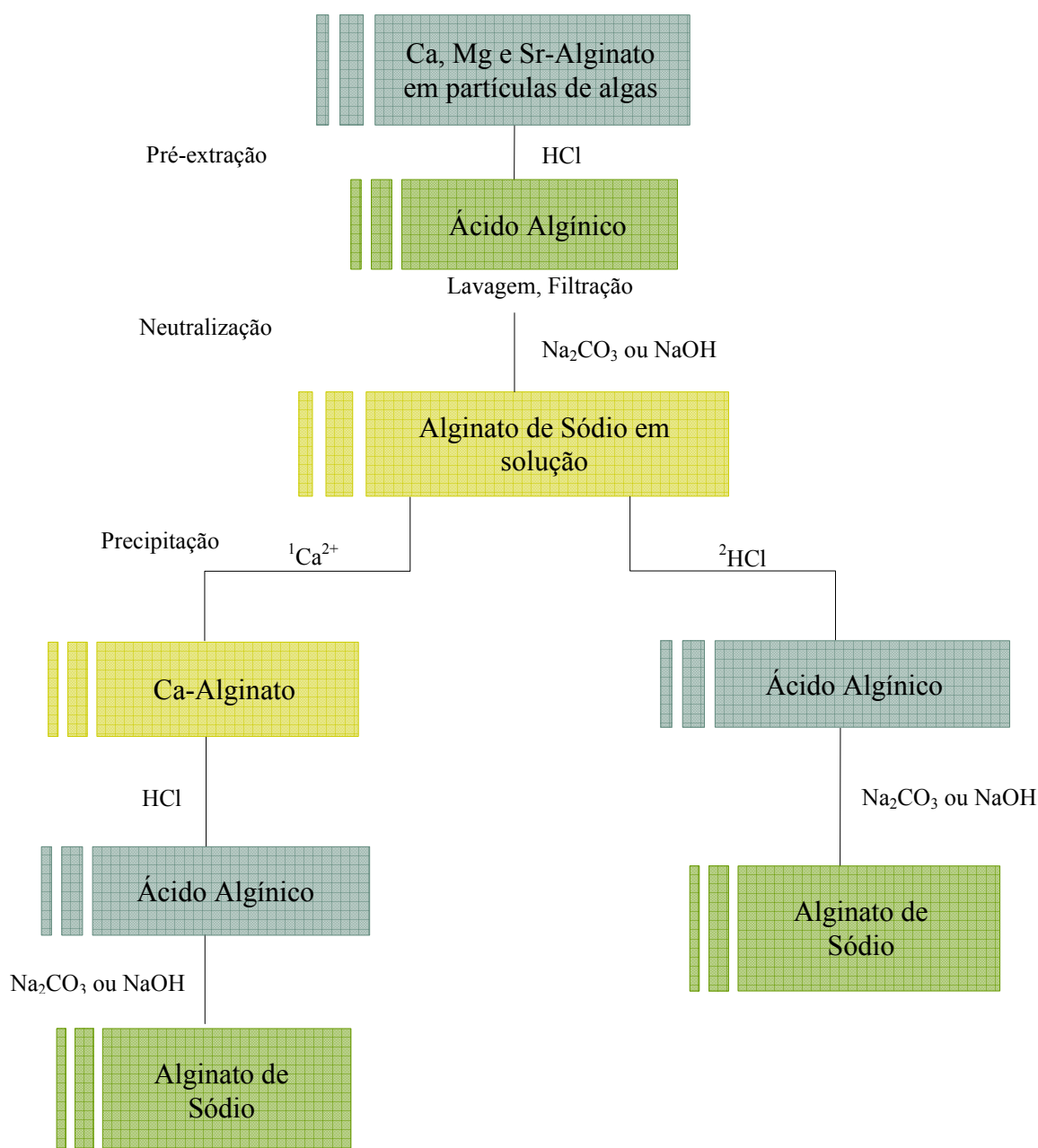
3.1.3 Produção do Alginato de Sódio

Os dois processos usados para produção do alginato de sódio foram chamados nesse trabalho de (1) processo do alginato de cálcio e (2) processo do ácido algínico, que diferem pelos produtos intermediários de reação (Figura 5). Em ambos, as principais dificuldades se apresentam na separação física, tais como necessidade de filtrar resíduos de soluções viscosas e separar precipitados gelatinosos que retêm altas proporções de líquidos na sua estrutura, dificultando sua filtração e centrifugação.

O processo (1) de obtenção do alginato de sódio apresenta várias vantagens, como a possibilidade de precipitar o alginato de cálcio e o ácido algínico em forma de fibras que podem ser facilmente separadas, permitindo o uso da água como solvente e, portanto, diminuindo o custo da produção. O produto final, nesse processo, favorece a obtenção de uma pequena proporção de alginato de cálcio para controle de viscosidade das soluções e diminui a degradação do composto.

A obtenção do alginato de sódio pelo processo (2) apresenta certas desvantagens. Quando o ácido algínico precipita em forma de uma massa gelatinosa, resulta em uma difícil etapa de separação com perda de massa considerável, devido à sua estrutura reter uma elevada proporção de líquidos, sendo necessário o uso do álcool como solvente para conversão à alginato de sódio aumentando o custo do processo.

Figura 5- Fluxograma do esquema principal para o isolamento de alginato de sódio a partir de algas marinhas.



(1) Processo do alginato de cálcio, (2) Processo do ácido algínico.

Fonte: Fluxograma baseado em PHILLIPS, G.O. WILLIAMS, P.A., 2009.

3.1.4 Formação de Filmes

As propriedades dos filmes de alginato dependem dos íons que estão interagindo com a cadeia polimérica. No caso da solubilidade, quando os íons que estão envolvidos na interação apresentam carga +1 (monovalente) formam filmes solúveis em água e quando essa interação envolve íons com carga +2 (divalente) ou +3 (trivalente) os filmes formados são insolúveis em água.

Os filmes solúveis em água, geralmente, são feitos pelo processo de evaporação lenta, em que uma solução de alginato é preparada e o filme é formado pela evaporação do solvente. Esses filmes são permeáveis a vapores de água, mas, impermeáveis a substâncias como graxas, gorduras e ceras. Eles são frágeis quando secos, mas sua plasticidade pode ser aumentada com reagentes específicos, como o glicerol (McHUGH, 1987; LASTA, 2002; RHIM, 2004).

Filmes de alginato insolúveis em água podem ser obtidos através da imersão do filme solúvel em uma solução com cátions di- ou trivalentes, onde ocorre troca iônica entre os íons da solução com os íons que estão interagindo na estrutura do polímero ou incorporando o íon na solução de formação do filme (ZHENG, 1997; CHAN 2002; SILVA, 2007). Entretanto, esses filmes insolúveis apresentam inchamento quando expostos, por um tempo prolongado, à presença de água (REMUÑÁN-LÓPEZ; BODMEIER; MECHANICAL, 1997; BAJPAI; SHARMA, 2004).

3.1.5 Seletividade de Íons nas Ligações

De acordo com Draget (2005), as propriedades dos géis de alginatos estão relacionadas com as propriedades de ligação dos íons com a molécula polimérica. A composição da cadeia polimérica determina as propriedades de seletividade dos íons de acordo com a sua afinidade por cátions polivalentes, sendo que a seletividade de íons é uma propriedade mais exclusiva dos poliguluronatos, enquanto que, polimanuronato é quase sem seletividade. A propriedade dos alginatos considerada única em comparação com outros poliânios é a afinidade dos alginatos por metais alcalinos terrosos que aumenta na ordem $Mg < Ca < Sr < Ba$. Publicações que comentam sobre diálise de equilíbrio apresentam a seletividade para metais alcalinos terrosos e elementos de transição que aumentam

significativamente com o aumento do teor de resíduos de α -L-guluronato nas cadeias, já os blocos de polimanuronato e blocos alternados quase não apresentaram seletividade.

Dragnet (2005) acredita que a elevada seletividade entre os íons similares como os metais alcalinos terrosos é um indicativo que não ocorre somente interação eletrostática, mas queelação feitas por características estruturais nos blocos G que são responsáveis pela seletividade. Com base em conformações de ligação, uma propriedade característica de resíduos de guluronato foi denominada de modelo “caixa de ovo”. Foram sugeridos outros arranjos apoiados em difração de raios X e espectroscopia de RMN, mas o simples modelo “caixa de ovo” sugerido por compreensão intuitiva, ainda persiste.

3.1.6 Aplicação

O estudo de filmes de alginato de sódio, nesses últimos anos, tem trazido um grande conhecimento sobre as interações entre a cadeia do alginato com outros polímeros e entre íons com diferentes valências e tamanhos. Essas pesquisas têm contribuído em várias aplicações industriais de alimentos, fármacos, pesquisa na área médica e tendo um destaque em armazenamento de energia.

Valero (2011) confeccionou biofilmes de alginato de sódio reticulados com íons bário, estrôncio ou alumínio. Foi formado filme a partir de uma solução de alginato de sódio com glicerol e uma pequena quantidade de íons cálcio, para promover uma pré-reticulação, em seguida a reticulação foi complementada por imersão em solução contendo os íons Ba^{+2} , Sr^{+2} e Al^{+3} . Filmes com diferentes graus de reticulação e diferentes concentrações de glicerol foram caracterizados. A reticulação com cloreto de bário ocorreu de forma rápida e intensa na camada superficial produzindo filmes de alginato com boas propriedades funcionais, excelente manuseabilidade, e altos valores de alongamento, porém menos transparência. Quando a reticulação se dá com estrôncio os filmes apresentam características funcionais superiores ao filme reticulado com alginato de mesma espessura, com exceção à permeabilidade ao vapor de água que é ligeiramente mais alta. O íon trivalente de alumínio forma filme denso devido à reticulação em todo seu volume, limitando seus atributos funcionais, principalmente sua flexibilidade, devido a sua estrutura tridimensional compacta que impedia a incorporação de glicerol.

Foi observado por Lima (2006) que o efeito polieletrólítico das soluções de alginato de sódio depende das propriedades dos cátions envolvidos, da temperatura de preparação das soluções e, principalmente, da estrutura dos polissacarídeos e seu grau de ionização em solução. Ela comprovou a formação de ligações cruzadas nos polissacarídeos puros e nas blendas e investigou a reticulação dos filmes de alginato de sódio e alginato de sódio/sorbitol com formaldeído. Esse processo promoveu o aumento do módulo e da tensão máxima dos filmes e matrizes e, também, a diminuição da solubilidade. Um sistema modelo para avaliação da cinética de liberação do paracetamol a partir das matrizes porosas apresentou dependência da composição e do agente reticulante, e ocorreu liberação total do fármaco em um período de 48h. Todas as propriedades físico-químicas das blendas de alginato de sódio/pectina foram dependentes da sua composição e não apresentaram efeito sinérgico.

O alginato de sódio é uma substância cobiçada para a fabricação de filmes compósitos por eletrodeposição por ser um polímero aniônico com grupos carboxílicos terminais. De acordo com Cheong (CHEONG; ZHITOMIRSKY, 2008), o alginato de sódio, em solução, estabiliza partículas eletricamente carregadas que se encontram suspensas e promovem a neutralização de cargas na superfície do eletrodo, através do ânion alginato, permitindo a deposição.

3.2 POLI(ETILENO GLICOL) (PEG)

O polímero Poli(Etileno Glicol), um poliéter neutro, de cadeia linear, Figura 6, disponível em vários pesos moleculares, é solúvel em água e vários solventes orgânicos. As distintas propriedades apresentadas pela molécula estão relacionadas com a terminação da cadeia polimérica, assim como, das possibilidades e natureza de ligação.

3.2.1 Estrutura Química

Figura 6- Estrutura do poli(etileno glicol)



Fonte: Desenho feito no programa ACD/FREE

Apesar de parecer uma simples molécula, este polímero é de muito interesse nas áreas biotecnológicas e biomédicas. O PEG é um polímero semicristalino, biocompatível, biodegradável, não tóxico e não danifica proteínas ativas ou células, embora interaja com as membranas das células. Ele é sujeito à modificação química imediata e fixação em outras moléculas e superfícies. Quando ligado a outras moléculas não reage com elas, mas, controla sua solubilidade e aumento de tamanho e pode formar complexos com sais inorgânicos, funcionando como eletrólito polimérico.

Com isso, alguns trabalhos discutem a melhora da condutividade elétrica do complexo Sal-PEG, visando à aplicação deste polímero em áreas de interesse. Como exemplo, a introdução de óxidos metálicos na estrutura deste polímero tem resultado na melhora da condutividade elétrica, mediante a redução de temperatura de transição vítrea e a diminuição da cristalinidade (MACIEL; NOGUEIRA; YOSHIDA, 2006).

Dependendo do tamanho da cadeia, o PEG pode ser líquido ou sólido em temperatura ambiente, mantendo sempre sua natureza hidrofílica. Entretanto, quando a massa molar do PEG é maior que 20.000 Da, este é chamado de poli(Óxido de etileno) (PEO).

O PEG é um bom candidato para formar filmes com o Alginato de Sódio por ser um polímero flexível de boa solubilidade tanto em água como em solventes orgânicos, devido à sua estrutura molecular.

3.2.2 Aplicação

O poli(etileno glicol), PEG, apresenta condutividade mesmo em temperatura ambiente, mas suas propriedades mecânicas não são satisfatórias. Prosini e colaboradores (PROSINI et al., 2000) estudaram o sistema (POE-PEG)-V₂O₅ propondo-o como aplicação em baterias recarregáveis de alta densidade de energia. O efeito combinado do POE-PEG melhorou significativamente as propriedades mecânicas necessárias para a bateria. Também foi observado que o uso do POE-PEG permitiu maiores densidades de corrente (0,8 mA.cm⁻²) e, portanto, maior utilização do material ativo (V₂O₅), em torno de 61%.

Imao e colaboradores (IMAO; NOMA; ITO, 2006) desenvolveram células solares usando filmes nanocristalinos de dióxido de titânio, TiO_2 . Esses filmes foram obtidos a partir do TiO_2 , na fase sol, combinado com o PEG e, então, depositados em um substrato de vidro pelo método dip-coating. A estrutura superficial dos filmes foi analisada através da microscopia de força atômica (AFM) observando-se que o tamanho das partículas (grãos) diminuiu com o aumento da quantidade de PEG. Também as propriedades fotovoltaicas foram analisadas incidindo sobre os filmes radiação ($2,86 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) de uma fonte digital com lâmpada de xenônio (150 W) e, então, a eficiência da conversão dos fótons incidentes em corrente (IPCE) foi medida. Fotocorrentes foram observadas na região de comprimentos de onda entre 400 e 750 nm com um máximo em 520 nm. Além disso, Imao; Noma; Ito, (2006) verificaram que a IPCE aumentou com o aumento da quantidade de PEG.

3.3 PLASTIFICANTE

Os plastificantes são substâncias adicionadas à composição polimérica que reduz as forças intermoleculares, facilitando o processamento e modificando as propriedades do material. São moléculas pequenas, pode ter baixo peso molecular, oligomérica ou polimérica, de baixa volatilidade, orgânicos e de natureza química similar a do polímero usado na fabricação de um filme ou membrana. Em soluções poliméricas eles modificam a organização molecular da rede polimérica.

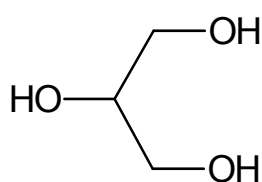
O objetivo da adição do plastificante é aumentar a flexibilidade, extensibilidade e distendibilidade, diminuir a temperatura de transição vítrea, cristalinidade e serve como barreira para gases. Isso só é possível através das propriedades higroscópicas do plastificante que induz a redução das interações entre as cadeias poliméricas e o plastificante. Estas substâncias reduzem a tensão de deformação, dureza, densidade, viscosidade e carga eletrostática ao mesmo tempo em que aumentam a flexibilidade da cadeia polimérica, sua resistência à fratura e constante dielétrica (VIEIRA et al., 2007).

No presente trabalho adicionou-se o plastificante glicerol nas soluções de formação dos filmes poliméricos, com a finalidade inicial de aumentar a flexibilidade dos filmes.

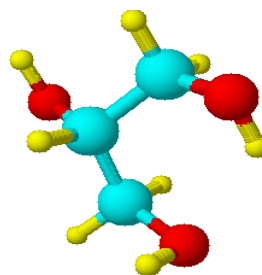
3.3.1 Propriedades Químicas do Plastificante Glicerol

O Glicerol, Figura 7, é um tri-álcool com 3 carbonos, tendo como nome sistemático (IUPAC) 1,2,3-propanotriol, incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso, derivado de fontes naturais ou petroquímicas. O nome glicerol deriva da palavra grega *glykys* (doce).

Figura 7- Estrutura química do glicerol (a), desenho molecular em 3D (b).



(a)



(b)

Fonte: Desenho feito no programa ACD/3D Viewer (Beatriz et al., 2011).

O glicerol é uma substância química valiosa para o homem. Foi preparado pela primeira vez pelo químico sueco Carl W. Scheele, em 1779, mediante o aquecimento do óleo de oliva com litargírio. Na lavagem com água, obtém-se uma solução adocicada, que, com a evaporação da água, torna-se um líquido pesado e viscoso; foi denominado pelo seu descobridor “o princípio doce das gorduras”. Desde de 1948, é produzido sinteticamente a partir de matéria-prima petroquímica. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físico-químicas do glicerol puro.

Os três grupos de hidroxilas presentes na estrutura química do glicerol são responsáveis pela solubilidade em água e sua natureza higroscópica. É uma molécula que apresenta alta flexibilidade, e capacidade de formar ligações de hidrogênio tanto intra como intermoleculares.

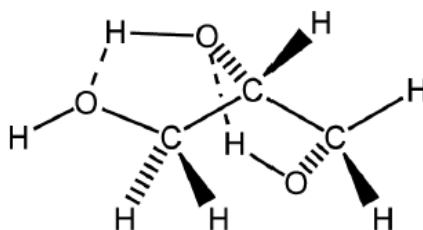
Tabela 2- Propriedades físico-químicas do glicerol a 20 °C.

Fórmula química	C₃H₈O₃
Massa molecular	92,09382 g.mol ⁻¹
Densidade	1,261 g.cm ⁻³
Viscosidade	1,5 Pa.s
Ponto de fusão	18,2 °C
Ponto de ebulição	290 °C
Calorias	4,32 k.cal.g ⁻¹
Ponto de fulgor	160 °C
Tensão superficial	64,00 mN.m ⁻¹
Coefficiente de temperatura	-0,0598 mN(mK) ⁻¹

Fonte: CALLAM et al., 2001 e Beatriz et ta., 2011.

De acordo com Callam (CALLAM et al., 2001), existem 126 possíveis confôrmeros para o glicerol, baseado em estudos teóricos usando o método de teoria de densidade funcional (DFT). Nesse estudo foi analisada a geometria da molécula do glicerol que apresenta menor energia. Na fase aquosa, ela é estabilizada por uma combinação de duas ligações de hidrogênios intramoleculares e solvatação intermolecular das hidroxilas. A Figura 8 mostra o confôrmero solvatado mais estável energeticamente.

Figura 8- Confôrmero de menor energia em meio aquoso, determinado por métodos DFT.



Fonte: CALLAM et al., 2001.

3.3.2 Aplicações

Para filmes biodegradáveis, assim como o polímero para formação do filme o plastificante também é um componente importante. A adição de um agente plastificante é necessária para ultrapassar a fragilidade dos filmes causada por elevadas forças intermoleculares. Bourtoom (BOURTOOM, 2008) fez um estudo comparativo com três plastificantes: sorbitol, glicerol e poli(etileno glicol), em diferentes concentrações (20 a 60%) em filmes de blendas poliméricas biodegradáveis de amido de arroz-chitosana. Em trabalhos anteriores, Bourtoom havia publicado a fragilidade desses filmes devido às forças de interação entre as cadeias poliméricas que foram controladas por adição de plastificantes (BOURTOOM, 2007).

Os filmes plastificados com sorbitol (BOURTOOM, 2008) apresentaram maior resistência mecânica, porém flexibilidade menor. Esse resultado foi explicado pela estrutura do anel do sorbitol, que dificulta a interação eficiente entre as moléculas. A baixa capacidade de sorbitol atrair água limita a cadeia e reduz a capacidade do polímero em formar ligação de hidrogênio em comparação com o poli(etileno glicol) de cadeia linear e de glicerol de peso molecular semelhante. Em contraste, os filmes plastificados com glicerol e poli(etileno glicol) exibiram estrutura flexível. No entanto, a resistência mecânica diminuiu devido ao enfraquecimento das forças intermoleculares entre as cadeias macromoleculares adjacentes causadas pelo plastificante, que aumenta o volume livre e, portanto, reduz essa resistência.

Os filmes com o plastificante glicerol apresentaram resistência mecânica menor, mas maior capacidade de estiramento em relação a aqueles plastificados com o poli(etileno glicol). O autor sugeriu que o glicerol é um plastificante mais eficaz na blenda biodegradável de amido de arroz-chitosana, provavelmente, devido ao pequeno tamanho da cadeia, permitindo que seja inserido com mais facilidade na cadeia polimérica, e conseqüentemente, exerça maior influência sobre as propriedades mecânicas do que o poli(etileno glicol) que apresenta uma molécula maior.

O aumento na concentração do plastificante provoca uma redução da resistência à tração, devido à diminuição das interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, além de aumentar o teor de umidade do filme, devido ao alto caráter higroscópico o que, também, contribui para a redução das forças macromoleculares adjacentes.

Iwaki (IWAKI, 2010) preparou e caracterizou filmes de alginato de sódio plastificados com glicerol, variando a concentração de ácido acético ou perclorato de lítio, com a finalidade de otimizá-los como eletrólitos sólidos poliméricos em dispositivos eletroquímicos como sensores e baterias. Ele constatou que a adição do glicerol promoveu o aumento da porção amorfa das blendas e que as amostras com ácido acético nas concentrações entre 0,1 e 0,5 mL mostraram superfícies uniformes, enquanto as amostras com perclorato de lítio apresentaram superfícies uniformes somente para concentrações de 12% em massa do sal. Os filmes obtidos apresentaram-se transparentes, maleáveis e com aderência ao vidro e metal. Nos filmes com melhores propriedades de transparência, a maior condutividade ($8,7 \times 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$) foi nas amostras contendo 0,3 mL de ácido acético a temperatura ambiente e de $1,15 \times 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ a 80 °C com energia de ativação de 36,14 kJ.mol⁻¹. O filme com 15% de perclorato de lítio apresentou maior condutividade, $3,11 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, à temperatura ambiente e de $1,17 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 80 °C, com energia de ativação de 18,34 kJ.mol⁻¹. Todas as amostras se comportaram segundo o modelo Vogel-Tamman-Fulcher de condução. De acordo com o autor, os filmes apresentaram ótimas propriedades físico-químicas para a utilização em dispositivos eletroquímicos.

3.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO

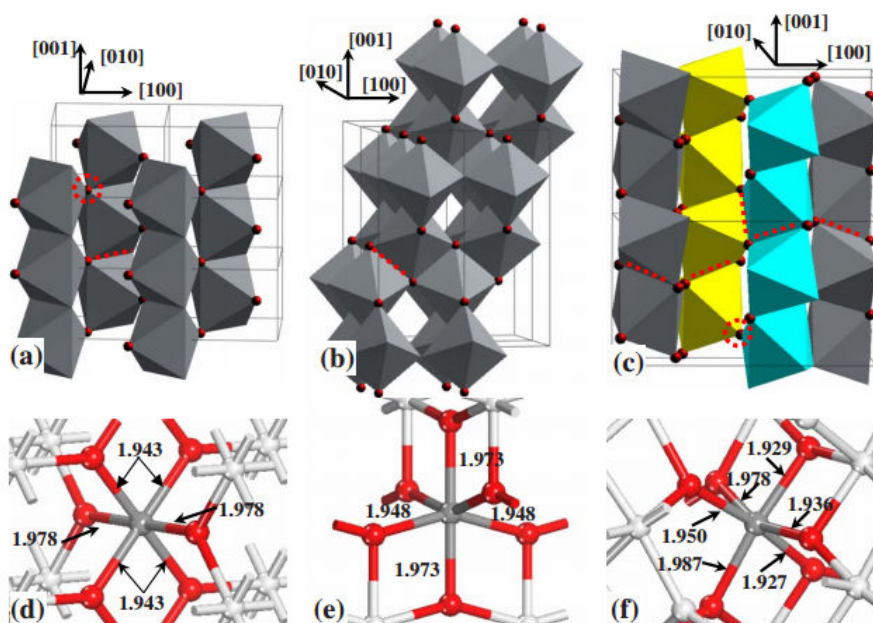
3.4.1 Estrutura

O TiO₂ é encontrado na natureza sob três formas cristalinas: anatásio (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica). Estas estruturas dependem das condições e parâmetros do método utilizado na síntese do material (DEJERDY; TONEJC, 2006; PAKMAN; SERIN; SERIN, 2009).

As três estruturas do TiO₂ são apresentadas na Figura 9 (GONG; SELLONI, 2007). Nos três polimorfos, cada Ti está ligado com 6 oxigênios e cada oxigênio com 3 Titânio; portanto, suas estruturas podem ser descritas em termos do TiO₆ octaédrico, com Ti no centro e O nos vértices.

As fases cristalinas anatásio e bruquita são fases metaestáveis do dióxido de titânio, e podem ser convertidas irreversivelmente em rutilo quando tratadas em temperaturas consideráveis ($T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) (HE; LIN, 2007). A estrutura da bruquita pode ser primeiramente convertida a anatásio, ou simplesmente passar para a fase rutilo. Alguns fatores podem influenciar a temperatura de transição da fase anatásio para rutilo, como a técnica de preparação empregada na obtenção do TiO_2 , os reagentes de partidas e o tamanho das partículas formadas. Normalmente, esta transição de fase tem início em uma faixa de temperatura entre $500\text{-}700^{\circ}\text{C}$, completando-se entre $800\text{-}1000^{\circ}\text{C}$.

Figura 9- Imagem do Dióxido de Titânio.



Estrutura do rutilo (a), do anatásio(b) e da bruquita (c), mostrando a ligação octaédrica do TiO_6 . As coordenações dos átomos de Ti no centro do TiO_6 octaédrico no rutilo, anatásio e bruquita são mostrados nas Figuras d, e e f, respectivamente. As distâncias das ligações são dadas em Å. O átomo de oxigênio está em vermelho e o Ti em cinza.

Fonte: GONG; SELLONI, 2007

No presente trabalho não foi feito tratamento térmico. O precursor tetrabutóxido de titânio foi adicionado diretamente na solução de formação do filme, logo, a estrutura do TiO_2 presente na modificação do filme foi anatásio.

3.4.2 Aplicações

De acordo com Li e colaboradores, o TiO_2 tem despertado considerável interesse devido à variedade de aplicações como um material de baixo custo (LI et al., 2009; SHARMA et al., 2009). O TiO_2 pode ser aplicado em sensores à gás (SANTOS et al., 2001), materiais eletrônicos, implantes dentários, catálise (PADMANABHAN et al., 2007) e células solares (WATANABE; HAYASHI; IMAI, 2006; CHEN; STATHATOS; DIONYSIOU, 2009). Por ser um material não-tóxico e inerte, o TiO_2 pode ser usado, também, em produtos farmacêuticos e alimentícios (TIAN et al., 2009).

Observou-se a influencia dos efeitos do tratamento térmico nas propriedades ópticas e elétricas de vidros formados por SiO_2 , CaO e Li_2O com e sem o TiO_2 (MORSI; BASHA, 2011)). Foram obtidos coeficientes de absorção de 2,24 e 3,66 eV para as amostras com e sem TiO_2 , respectivamente. Também foi observado que a condutividade das amostras com TiO_2 aumentou em duas ordens de grandeza após o tratamento térmico (25 – 400°C). Eles observaram que os valores das constantes dielétricas aumentaram com a cristalinidade das amostras, variando de 27 a 220 em temperatura ambiente e de 60 a 300 em 300°C. Além disso, o comportamento capacitivo destes materiais indica que os mesmos podem ser utilizados na confecção de capacitores.

3.5 TUNSGSTATO DE SÓDIO

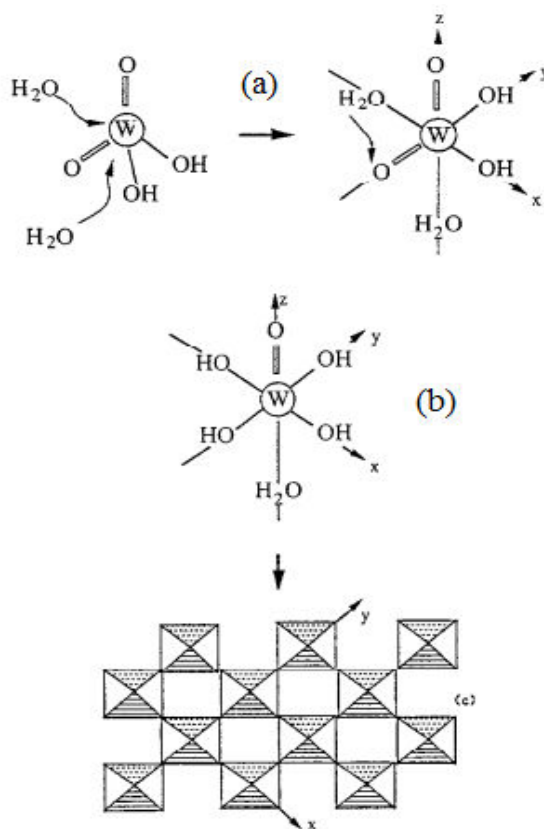
Atualmente são conhecidos cerca de 20 minérios contendo tungstênio, mas os quatro principais são Wolframita (Fe,MnWO_4), Scheelita (CaWO_4), Ferberita (FeWO_4) e Hunbnerita (MnWO_4), sendo que os dois primeiros possuem maior importância econômica, por responderem pela maior quantidade de tungstênio produzida no mundo.

O elemento tungstênio é resistente ao ataque de ácidos, bases e oxigênio, os estados de oxidação variam entre +6 a +2 o que lhe confere uma grande variedade estereoquímica, possibilitando assim a formação de clusters e espécies de múltiplas ligações, favorecendo assim uma grande gama de aplicações (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; BOLSONI, 2011).

3.5.1 Estrutura

Os diferentes óxidos de tungstênio hidratados são constituídos por lamelas organizadas através das ligações W-O que formam uma espécie octaédrica $[W-O_6]$, com moléculas de água entre estas fases (BOLSONI, 2011). As estruturas lamelares são formadas a partir de precursores aquosos. A precipitação dos óxidos hidratados a partir da acidificação dos tungstatos ($[WO_4]^{2-}$), com valor de pH próximo do valor em que os precursores neutros ($[H_2WO_4]^0$) são formados, leva a formação de espécies W^{VI} hexacoordenados através da adição nucleofílica de duas moléculas de água (Figura 10a). Uma molécula de água é ligada ao longo do eixo z oposto a ligação $W=O$, enquanto, quatro grupos OH estão no plano equatorial xy (Figura 10b). A oxolação nas direções x e y leva a formação do gel lamelar $WO_3.nH_2O$ amorfo ou das fases cristalinas do $WO_3.2H_2O$ e $WO_3.H_2O$ (Figura 10c) (LIVAGE, 1996).

Figura 10- Formação de $WO_3.nH_2O$ a partir do precursor neutro $[H_2WO_4]^0$.



(a) expansão da coordenação, (b) condensação.

Fonte: LIVAGE, 1996

Compostos orgânicos combinados com este óxido lamelar forma materiais híbridos com diversas funcionalidades, encontrados somente através da associação dos componentes. Essa associação gera um material com características variadas de acordo com a composição, bem como propriedades ópticas, mecânicas e catalíticas (KRASOVEC et. al., 2005).

3.5.2 aplicação

Os óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ foram estudados por Tatsuma e colaboradores (TATSUMA et al., 2001), depositando-os pelo método de pirólise em um substrato de vidro com uma camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO) e, também, em um outro substrato de aço inoxidável 304. Após a deposição, os sistemas foram irradiados com radiação ultravioleta durante um certo período de tempo e, então, a radiação foi interrompida pelo mesmo período de tempo. Através da Voltametria Cíclica e da Refletância, foi observado que o TiO_2 , sob radiação ultravioleta, atuava como um anticorrosivo protegendo os substratos e, ao mesmo tempo, doava elétrons ao WO_3 . Enquanto o WO_3 , tendo acumulado elétrons (armazenando energia), protegia os substratos da corrosão quando a radiação ultravioleta era retirada.

Deepa e colaboradores (DEEPA et al., 2008) obtiveram filmes de óxido de tungstênio nanoestruturados com estrutura híbrida, depositado eletroquimicamente em um substrato de vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor (FTO), ao combinar PEG com uma solução de WO_3 em H_2O_2 . A caracterização desses filmes usando DRX, MEV MET e Voltametria Cíclica mostrou que a quantidade de PEG influencia significativamente a nanoestrutura dos filmes tornando-os amorfos e com pouca porosidade.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os reagentes utilizados para preparação das soluções poliméricas e salinas para formação e dopagem dos filmes são listados a seguir, Tabela 3.

Tabela 3- Reagentes usados na fabricação dos filmes.

Reagentes	Procedência	Pureza / %	M / g.mol ⁻¹
Alginato de Sódio (NaC ₆ H ₇ O ₆)	Sigma-Aldrich	-	-
Poli(Etileno Glicol) (H(OCH ₂ CH ₂) _n OH)	Sigma-Aldrich	-	8000
Glicerol (CH(CH ₂ OH) ₂ OH)	ADV	>95,0	92,09
Álcool Etílico (CH ₃ CH ₂ OH)	Dinâmica	99,50	46,07
Tungstato de Sódio Dihidratado (Na ₂ O ₄ W.2H ₂ O)	Fluka	99,0	329,87
Tetrabutóxido de Titânio (Ti[O(CH ₂) ₃ CH ₃] ₄)	Sigma-Aldrich	97,0	340,36

Fonte: Autoria própria

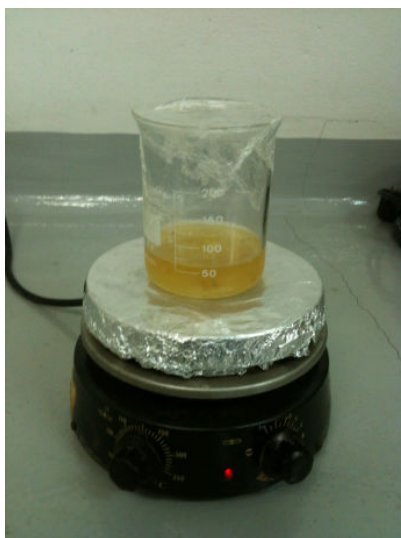
4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Soluções Precursoras Poliméricas e dos Sais.

A solução de alginato de sódio foi preparada adicionando-se, lentamente, 2,5 g do pó de alginato de sódio em 100 mL de água ultrapura, mantida protegida da luz e sob agitação magnética constante (agitador magnético-Fisaton) até a completa dissolução, à temperatura ambiente, e permaneceu sob agitação durante 48 h para sua completa homogeneização (Figura 11). Procedimento semelhante foi utilizado na preparação da solução de poli(etileno glicol), adicionando-se 2,0 g do polímero em 100 mL de água ultrapura e, então, mantendo-a a temperatura ambiente sob agitação magnética (agitador magnético-Fisaton) durante 48 h.

A solução do tungstato de sódio foi preparada em uma concentração de 0,001 mol/L usando água ultrapura e, então, armazenada em um recipiente mantendo-o protegido da luz. Todos os filmes modificados com tungstato de sódio receberam diferentes alíquotas retiradas da mesma solução. O tetrabutóxido de titânio foi adicionado diretamente na solução de formação do filme polimérico.

Figura 11- Imagem da agitação de uma solução polimérica de NaAlg.



Fonte: Autoria própria

4.2.2 Formação dos Filmes

A confecção dos filmes foi realizada pela lenta evaporação do solvente logo após a preparação das soluções dos compósitos, de acordo com o procedimento usado por Lucas (2007).

4.2.2.1 Formação dos Filmes Poliméricos

Após a agitação de 48 h para completa homogeneização, foi adicionado 20 mL da solução NaAlg em uma placa de Petri e deixada em uma superfície nivelada a temperatura ambiente, até a completa evaporação do solvente para formação do filme A.

Em três amostras diferentes, porém, com mesmo volume de NaAlg (20 mL), foram adicionados: na primeira 80 μ L de glicerol; na segunda 0,5 mL de PEG e na terceira 80 μ L de Glicerol + 0,5 mL de PEG, respectivamente, para formação dos filmes **AG**, **AP** e **APG** (Figura 12). As alíquotas do glicerol e PEG foram escolhidas mediante um conjunto de filmes formados com variação de quantidades dessas substâncias, onde foram selecionadas mediante as características apresentadas para melhor trabalhabilidade.

Todas as amostras foram deixadas sob agitação magnética durante 48 h e, em seguida, reservadas em placas de Petri nas mesmas condições citadas anteriormente. Os filmes poliméricos formados, com diâmetro de aproximadamente 15 cm, apresentaram espessura de 41,5 μ m, em média. A Figura 13 mostra um filme formado de acordo o procedimento usado.

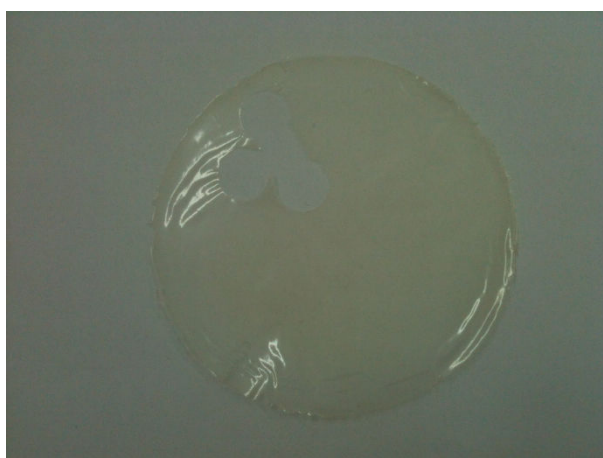
Figura 12- Fluxograma da formação dos filmes poliméricos preparados por evaporação do solvente.



NaAlg – Alginato de Sódio, PEG – Poli(Etileno Glicol).

Fonte: Autoria própria

Figura 13- Filme polimérico autossustentável de NaAlg preparado pelo método sol-gel.



Fonte: Autoria própria

4.2.2.2 Formação dos Filmes Poliméricos Com os Sais

Em quatro amostras semelhantes à mistura da solução para formação do filme **APG** (20 mL de NaAlg + 80 μ L de glicerol + 0,5 mL de PEG) foram adicionadas alíquotas da solução de tungstato de sódio (0,001mol/L) em volumes de 1 mL (filme **APG/X₁TS**), 2 mL (filme **APG/X₂TS**), 3 mL (filme **APG/X₃TS**) e 4 mL (filme **APG/X₄TS**). Todas as amostras foram deixadas sob agitação magnética durante 48 h e, em seguida, reservadas em placas de Petri e colocadas em superfície niveladas nas mesmas condições citadas anteriormente. A Figura 14 mostra o fluxograma das amostras das soluções poliméricas com sal de tungstato de sódio e seus respectivos filmes formados. Os filmes, com diâmetro de aproximadamente 15 cm, apresentaram espessura de 54 μ m, em média.

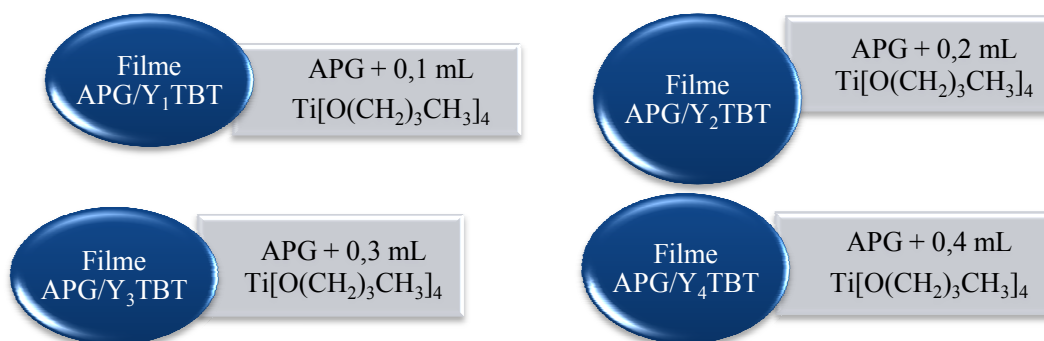
Figura 14- Fluxograma da preparação dos filmes poliméricos com as quatro alíquotas diferentes da solução de tungstato de sódio (0,001mol/L).



Fonte: Autoria própria

Em quatro amostras semelhantes, com mesma base polimérica (20 mL de NaAlg + 80 μ L de glicerol + 0,5 mL de PEG), foram acrescentados 20 mL de Etanol juntamente com alíquotas de tetrabutóxido de titânio, como adquirido, em volumes de 0,1 mL (filme **APG/Y₁TBT**), 0,2 mL (filme **APG/Y₂TBT**), 0,3 mL (filme **APG/Y₃TBT**) e 0,4 mL (filme **APG/Y₄TBT**). A Figura 15 mostra o fluxograma das amostras das soluções poliméricas com alíquotas da solução de tetrabutóxido de titânio e seus respectivos filmes formados, que foram submetidos às mesmas condições de formação dos filmes descritos anteriormente. Os filmes, com diâmetro de aproximadamente 15 cm, apresentaram espessura de 70 μ m, em média.

Figura 15- Fluxograma da preparação dos filmes poliméricos com as quatro alíquotas diferentes de tetrabutóxido de titânio, como adquirido.



Fonte: Autoria própria

Na mesma base polimérica (20 mL de NaAlg + 80 µL de glicerol + 0,5 mL de PEG) foram adicionados 20 mL de Etanol e os dois sais nas maiores alíquotas citadas anteriormente, 4 mL da solução de Na₂WO₄ e 0,4 mL do (Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄) como adquirido, para formação do filme **APG/X₄TS-Y₄TBT** que apresentou espessura média de 80µm com diâmetro de 15cm. A Figura 16 mostra o fluxograma da amostra da solução polimérica com os sais de tungstato de sódio e tetrabutóxido de titânio e o respectivo filme formado.

Figura 16- Fluxograma da preparação do filme polimérico com as maiores alíquotas da solução de tungstato de sódio e tetrabutóxido de titânio como adquirido.



Fonte: Autoria própria

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X consiste em uma técnica sofisticada que permite estudos morfológicos e a determinação de fases cristalinas em materiais. Estas informações podem ser obtidas a partir da interação, ou mais precisamente, da interferência desses raios X, que são ondas eletromagnéticas variando na faixa de frequência de 3×10^{16} a 3×10^{23} Hz, com os planos cristalográficos da amostra a ser analisada.

William Henry Bragg e William Laurence Bragg (1914) simplificaram a teoria de difração tridimensional, desenvolvida por Von Laue, considerando a radiação difratada como sendo refletida por conjuntos de planos atômicos paralelos. A condição de difração, a partir de um conjunto de planos paralelos com espaçamento interplanar d , é

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (1)$$

sendo θ o ângulo de incidência dos raios X e λ o comprimento de onda do raio X incidente (CLEARFIELD et al., 2008; MORAIS, 2013).

As análises de DRX permitem a medida direta das fases cristalinas presentes, possibilitando a comprovação da estrutura cristalina desejada ou a identificação de impurezas na amostra (CRANSWICK et al., 2008; MORAIS, 2013).

A cristalinidade dos Pós e filmes foi avaliada usando o equipamento Shimadzu modelo XRD 7000, com Radiação $\text{CuK}\alpha$, Tensão: 40 kV, Corrente: 30 mA, Ângulo de Incidência: $\theta - 2\theta$, Ângulo de Varredura: 5 a 120° e Passo do Ângulo: 0,02 graus em uma velocidade de varredura de 1°/min.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O uso desta técnica permite a obtenção de informações morfológicas da estrutura superficial e subsuperficial assim como diferenciação de relevos a partir de imagens de alta ampliação de detalhes, nitidez, profundidade e foco (GOLDSTEIN, 1992).

A geração da imagem na microscopia eletrônica de varredura dá-se pela interação, espalhamento elástico e inelástico, dos elétrons emitidos pela fonte do microscópio e a amostra (CANEVAROLO, 2004).

As imagens da morfologia do Alginato de Sódio, Poli(Etileno Glicol) e Tungstato de Sódio em forma de pó, como adquiridos, dos filmes poliméricos de Alginato de Sódio e dos filmes compósitos, foram obtidas através do microscópico de mesa, da HITACHI, modelo TM3000, utilizando detector de elétrons retroespalhado com aceleração do feixe de 5 kV e 15 kV. Para a obtenção das micrografias, as amostras foram fixadas em um porta-amostra metálico revestido com uma fita de carbono condutora.

4.3.3 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (ERXDE)

O detector de raios X e o MEV partem do mesmo princípio físico, mas para obtenção de resultados diferentes, ou seja, são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico. Desta forma, os raios X produzidos pela amostra, em decorrência do bombardeio de elétrons, podem ser detectados pelo espectrômetro convencional (DEDAVID et al., 2007; MORAIS, 2013).

O mapeamento de raios X faz uso da emissão de raios X característicos de átomos da amostra. A imagem obtida, a partir da análise, mostra a variação espacial da concentração do elemento na região da amostra que está sendo analisada. Só é possível a análise de posição precisa em amostras planas e finas, devido ao espalhamento do feixe e ao efeito de absorção e de fluorescência de raios X no volume de amostragem (CANEVAROLO, 2004; DEDAVID et al., 2007).

Os espectros de ERXDE foram obtidos através do microscópico de mesa, da HITACHI, modelo TM3000, utilizando uma tensão de aceleração do feixe de 15 kV.

4.3.4 Reflexão Total Atenuada (RTA)

A técnica de Reflexão Total Atenuada encontra-se na região do infravermelho médio; nessa região os espectros de absorção e reflexão são fundamentais para determinação de estruturas de espécies orgânicas e bioquímicas.

Quando um feixe de radiação se propaga por meios com diferentes índices de refração n_1 e n_2 (sendo $n_1 > n_2$), estando esses meios em contato, o feixe é refratado e o tamanho dessa distorção depende do ângulo de incidência (Θ) entre o feixe e o meio e, da densidade óptica dos meios.

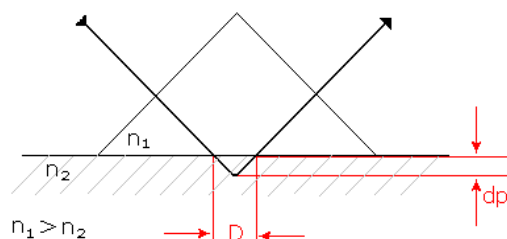
A fração do feixe incidente que é refletida aumenta com o ângulo de incidência e o ângulo crítico é definido por:

$$\Theta_c = \sin^{-1} n_{21} \quad (2)$$

sendo $n_{21} = n_2/n_1$.

Quando o ângulo de incidência é maior que o ângulo crítico, a radiação que se propaga no meio 1, opticamente mais denso, com índice de refração n_1 , sofre total reflexão interna na interface com o meio 2, opticamente menos denso, com índice de refração n_2 , quando o ângulo de incidência é maior que o ângulo crítico, Figura 17.

Figura 17- Representação do caminho do feixe de radiação na reflexão total atenuada.



O meio 1 opticamente mais denso que o meio 2.

Fonte: HARRICK, 1987.

De acordo com a Figura 17, o feixe penetra uma fração de um comprimento de onda, d_p . Além da reflexão da superfície do médio 2 (n_2), há um certo deslocamento, D , do feixe, em relação a superfície refletora. Esse deslocamento ou profundidade do feixe, chamado de onda evanescente, varia de uma fração até vários comprimentos de onda e depende: do comprimento de onda da radiação incidente, dos índices de refração dos dois meios e do ângulo do feixe incidente em relação à interface.

Uma característica importante da onda evanescente é que não é uma onda transversal e, então, tem componentes de vetor em todas as orientações de espaço e pode interagir com dipolos em todas as orientações. Logo, na Reflexão Total Atenuada se o meio menos denso absorve a radiação evanescente, ocorre atenuação do feixe nos comprimentos de onda das bandas de absorção (HARRICK, 1987).

Amostras dos filmes poliméricos foram analisadas em um espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTir) com a especificação Spectrum 65 FT-IR Spectrometer Perkin Elmer com um Universal ATR sampling Acessory da Perkin Elmer acoplado. Foram realizadas 12 varreduras para cada amostra, no intervalo de número de ondas de 650 a 4000 cm^{-1} .

4.3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A EIS envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou corrente no sistema sob investigação, sobre a qual é imposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude, que varia com o tempo, usando diferentes valores de frequência (WOLYNEE, 2003; MACDONALD, 2005),

$$V(\omega) = V_0 \cos(\omega t) \quad (3)$$

Onde, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi\nu$), t é tempo e V_0 é o potencial de pico.

Como resultado da aplicação de um potencial senoidal surge uma corrente de natureza senoidal (WOLYNEE, 2003; MACDONALD, 2005),

$$I(\omega) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (4)$$

sendo ϕ a defasagem da corrente com relação ao potencial.

Mediante as relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidas a impedância do sistema e o ângulo de fase e, a impedância do sistema é dada por:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t}} = |Z| e^{-j\phi} \quad (5)$$

$Z(\omega)$ é um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo $|Z|$ e a fase ϕ , ou em coordenadas cartesianas conforme a equação abaixo:

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + jI_m(Z) = Z' + jZ'' \quad (6)$$

$\text{Re}(Z)$ é a parte real e $I_m(Z)$ a parte imaginária da impedância Z , e $j^2 = -1$ sendo o complexo. Assim,

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos \phi \quad (7)$$

$$I_m(Z) = Z'' = |Z| \sin \phi \quad (8)$$

Com ângulo de fase,

$$\phi = \arctg \frac{Z'}{Z''} \quad (9)$$

E o módulo de impedância,

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (10)$$

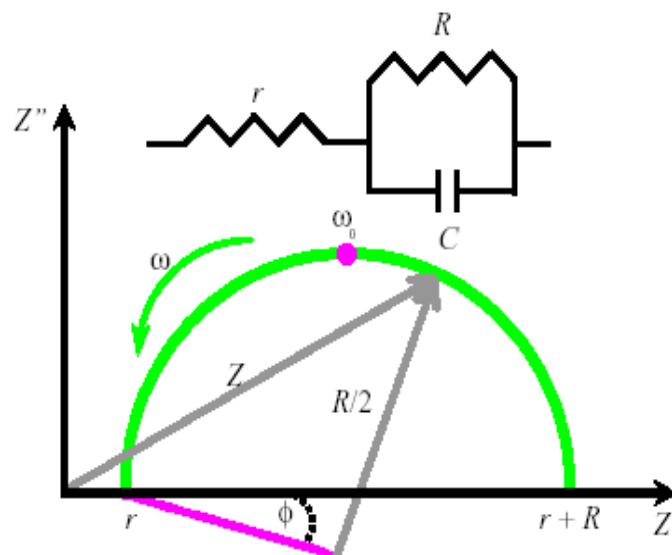
Estas relações definem o diagrama do plano Complexo (diagrama de Nyquist).

A Figura 18 apresenta um circuito elétrico em que uma resistência r se encontra em série com um conjunto de componentes RC em paralelo. Logo, A impedância total pode ser escrita como:

$$Z(\omega) = r + \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} + j \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = Z' + jZ'' \quad (11)$$

Separando-se a parte real da imaginária,

Figura 18- Circuito Elétrico e Diagrama de Impedância Correspondente.



Fonte: Nascimento, 2000.

$$\text{Re}[Z(\omega)] = r + \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = Z' \quad (12)$$

$$\text{Im}[Z(\omega)] = -\frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = Z'' \quad (13)$$

Representando a parte imaginária $\text{Im}[Z(\omega)]$ em função da parte real $\text{Re}[Z(\omega)]$, obtém-se:

$$\left[(\text{Re}[Z(\omega)] - r)^2 - \frac{R}{2} \right]^2 - [\text{Im}[Z(\omega)]]^2 = \left[\frac{R}{2} \right]^2 \quad (14)$$

A equação acima é uma equação de circunferência de raio $R/2$ e de centro $R/2$. No entanto verifica-se experimentalmente que os centros dos semicírculos não são localizados sobre o eixo real.

O semicírculo na figura 18 pode ser representado pela associação em paralelo da resistência R e da capacitância C de um circuito equivalente. Cada elemento RC pertencente a um semicírculo que possui um tempo de relaxação τ particular e constante, ou seja,

$$\omega_0 \tau = \omega_0 RC = 1 \quad (15)$$

Em que ω_0 é a frequência angular representada por:

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 \quad (16)$$

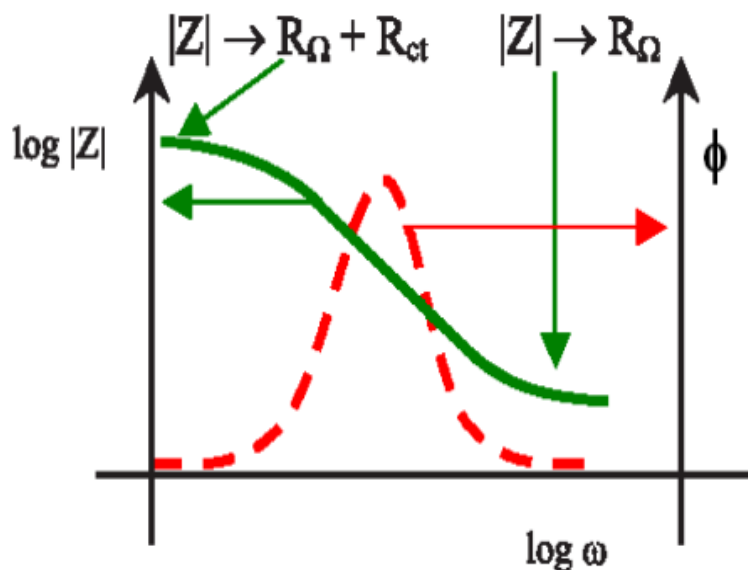
sendo ν_0 a frequência de relaxação.

A determinação da frequência de relaxação característica ν_0 no ponto de máximo do semicírculo permite calcular a capacitância C_0 do circuito:

$$C_0 = \frac{1}{2\pi\nu_0 R} \quad (17)$$

A representação de $\log |Z|$ e ϕ versus $\log \omega$ chamado de diagrama de Bode, Figura 19, é importante para a interpretação de dados provenientes da EIS, uma vez que as informações obtidas a partir destes gráficos podem ser complementares às obtidas no diagrama de Nyquist, Figura 18.

Figura 19- Diagrama de bode



Fonte: DAMOS, 2004.

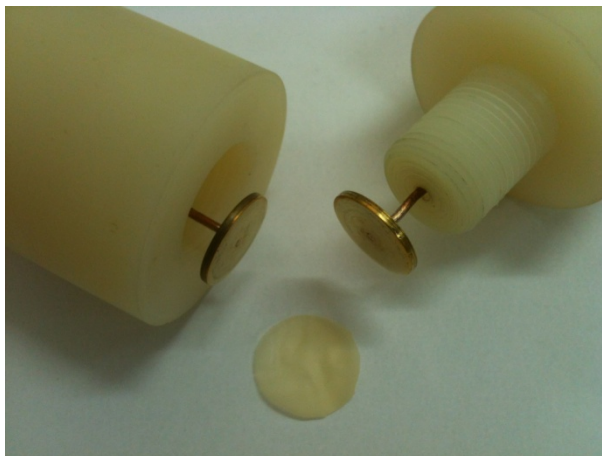
As medidas de impedância foram realizadas utilizando um sistema analisador de resposta em frequência (AUTOLAB) combinado com uma interface eletroquímica (AUTOLAB USB INTERFACE - ECO CHEMIE) (FINEP), Figura 20. Nestas medidas eletroquímicas usamos uma célula de eletrodos de placas paralelas, Figura 21, com área de 2,54 cm² em que as amostras foram posicionadas entre as duas placas, com variação de frequência de 5mHz até 1MHz, com amplitude de 0,1mV em temperatura ambiente.

Figura 20- AUTOLAB USB INTERFACE para medida de EIE.



Fonte: Autoria própria.

Figura 21- Eletrodos paralelos usados para os contatos elétricos.



Fonte: Autoria própria.

Para determinar a condutividade iônica dos filmes a partir dos diagramas de impedância, as medidas de espessura dos filmes foram realizadas com um micrômetro Mitutoyo, Série 979.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

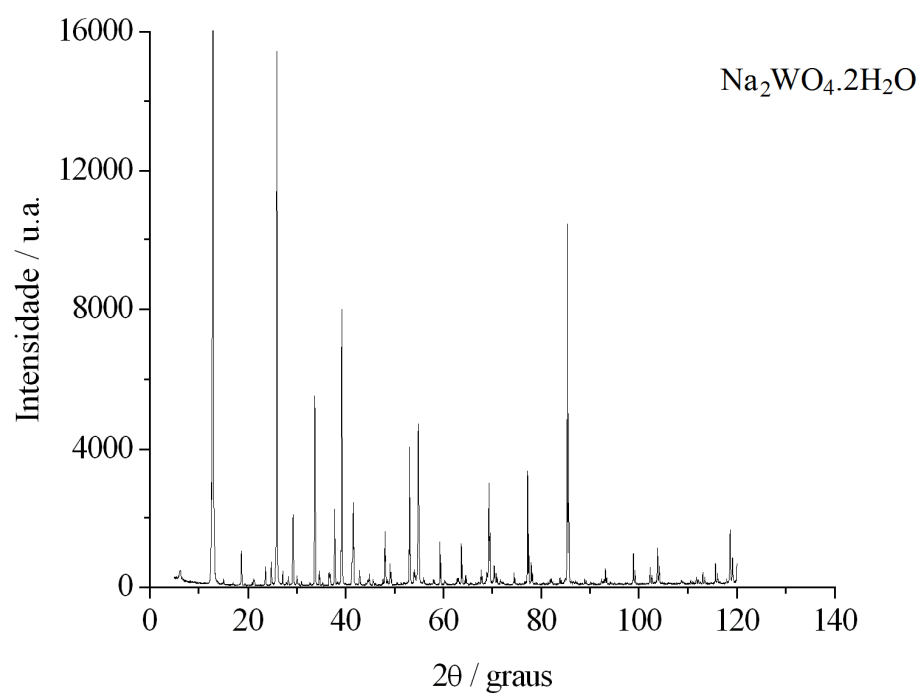
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

As análises de Difração de Raios X foram realizadas para os reagentes Tungstato de Sódio dihidratado, Poli(Etileno Glicol) e Alginato de Sódio em forma de pó, como adquirido, e os filmes poliméricos confeccionados: A, APG, APG/W e APG/TBT. Os difratogramas são apresentados a seguir.

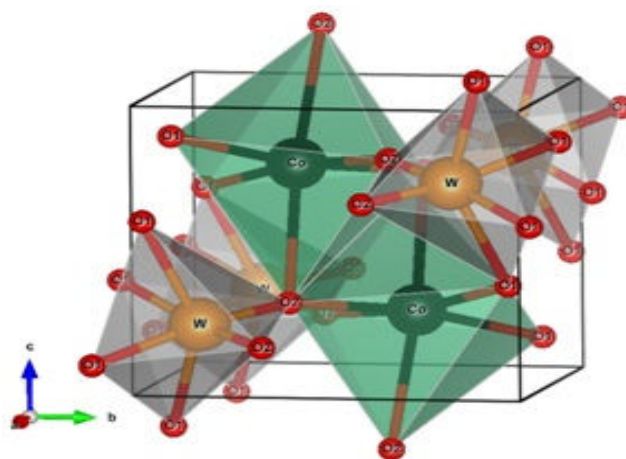
5.1.1 Difratogramas de Raios X dos Compostos em Forma de Pó.

5.1.1.2 Difratogramas de Raios X do Tungstato de Sódio Dihidratado.

O difratograma de raios X do $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na forma de pó, como adquirido, é apresentado na Figura 22. Observamos picos em 2θ referentes aos planos de difração da estrutura do óxido de tungstênio de sódio hidratado. É sugerido o ordenamento estrutural com sistema de cristalização monoclinico tipo Wolframita, com parâmetros de rede: $a = 10,60 \text{ \AA}$, $b = 13,84 \text{ \AA}$ e $c = 8,455 \text{ \AA}$ para as arestas da célula unitária (Tabela no anexo 1). O resultado sugere a presença da estrutura do óxido do sal, que foi evidenciada nas imagens da MEV apresentando o reflexo da organização cristalina. A análise do DRX foi realizada a partir de dados do programa DRX PCPDFWIN, arquivo FWHM. Nesta célula unitária os átomos de tungstênio estão coordenados a seis átomos de oxigênio formando clusters $[\text{WO}_6]$ com configuração octaédrica. Estes clusters são distorcidos dentro da matriz e compostos por poliedros com 6 vértices, 8 faces e 12 arestas (NUNES; CAVALCANTE; SANTOS; ALCÂNTARA, 2013), Figura 23.

Figura 22- Difrátograma do $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em forma de pó.

Fonte: Autoria própria

Figura 23- A imagem mostra a representação esquemática da célula unitária monoclinica ilustrando as distorções dos clusters octaédricos. A ilustração apresenta o $[\text{CoO}_6]$ e $[\text{WO}_6]$.

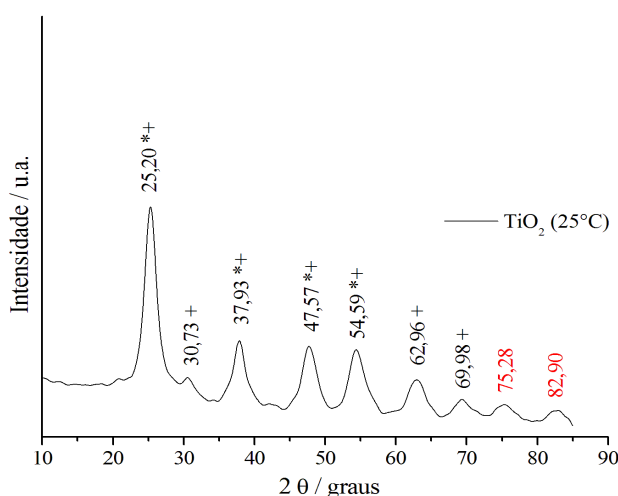
Fonte: NUNES, 2013.

5.1.1.3 Difratograma de Raios X do Óxido de Titânio.

De Maria (2011) obteve o dióxido de titânio (TiO_2) puro pelo método sol-gel, a partir do Tetrabutóxido de Titânio ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$), 99,9% (Aldrich – USA), utilizando água ultrapura como solvente (DE MARIA, 2011). De acordo com a autora, o difratograma de raios X do TiO_2 , Figura 23, apresenta picos em 25,2; 37,9; 47,5 e 54,5° característicos da fase cristalina anatásio e são relacionados, respectivamente, aos planos (101), (004), (200) e (211) (LI et al., 2008). O alargamento dos picos foi relacionado com a grande área superficial dos grãos, indicando que o dióxido de titânio está em escala nanométrica (COSTA et al., 2006). Lisboa, também, obteve o óxido puro e realizou um estudo em várias temperaturas (LISBOA, 2011). Em temperatura ambiente foi observado que o TiO_2 encontra-se nas fases cristalinas: anatásio, a fase predominante (25,2; 37,9; 47,6; 54,6; 63,0 e 70,0°), e bruquita (30,7°). Esses picos se mantiveram presentes até a temperatura de 500°C, onde são mais intensos devido ao aumento da cristalinidade. Os picos, com pequena intensidade, em 75,3 e 82,9°, embora não tenham sido citados nos trabalhos anteriores, foram indicados nesse trabalho como sugestão de picos relacionados à estrutura cristalina do óxido de titânio.

No presente trabalho, as alíquotas do ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$) usadas para formação dos filmes modificados foram extraídas do mesmo precursor usado por De Maria e Lisboa, (DE MARIA, 2011; LISBOA 2011), e foram adicionadas diretamente na solução de formação dos filmes.

Figura 24- Difratograma do TiO_2 em forma de pó em temperatura ambiente.

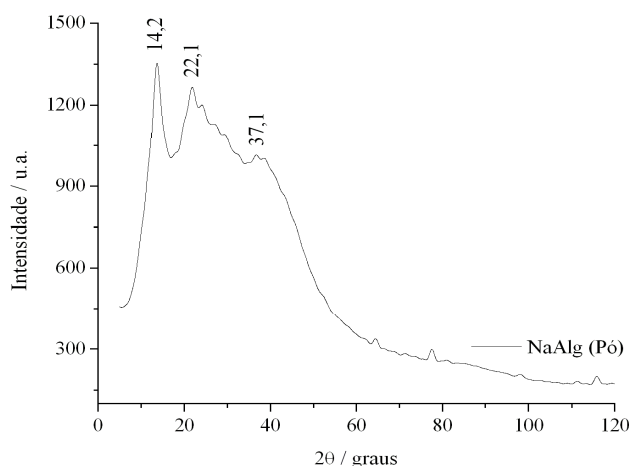


Fonte: (DE MARIA, 2011). * picos indicados por (DE MARIA, 2011) – pesquisa do LEC
+ picos indicados por (LISBOA, 2011) – pesquisa do LEC

5.1.1.4 Difratoograma de Raios X do Alginato de Sódio em Forma de Pó.

No difratograma do Alginato de Sódio em forma de pó, como adquirido, é predominante a fase amorfa, Figura 24. São observados três picos referentes ao polímero, em 14,2; 22,1 e 37,1°, os primeiros dois picos, estão em concordância com o estudo realizado por Lisboa (2011) e Fan et al. (2004), que, também, observaram dois picos típicos (14,2 e 22,4°) referentes ao pó de Alginato de Sódio.

Figura 25- Difratoograma do alginato de sódio em forma de pó em temperatura ambiente.



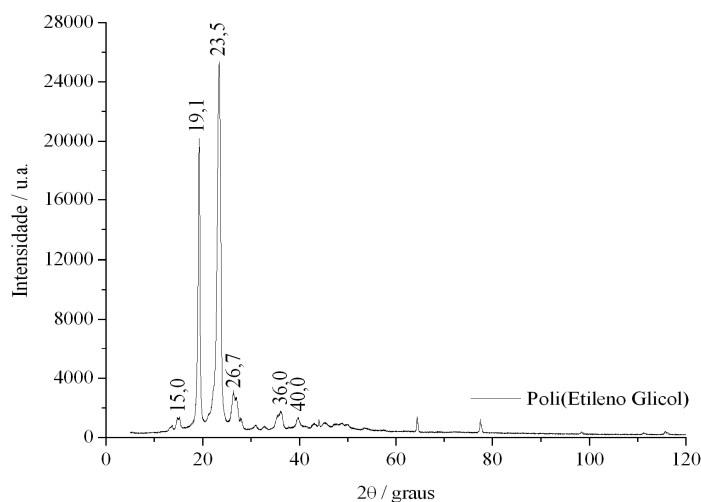
Fonte: Autoria própria

5.1.1.5 Difratoograma de Raios X do Poli(Etileno Glicol) em Forma de Pó

A Figura 25 mostra o difratograma do Poli(Etileno Glicol), como adquirido, com picos bem definidos em: 15,0; 19,1; 23,5; 26,7; 36,0 e 40,0° que estão relacionados aos planos cristalinos do polímero, com pelo menos seis planos cristalinos (SHAH et al., 2008). De Maria (DE MARIA, 2011) sugere em seu trabalho 90,0 % de cristalinidade para o reagente polimérico usado ($M_w = 8000 \text{ g.mol}^{-1}$ – Sigma-Aldrich), baseado no estudo realizado por Piechowski e Flejtuch (2002) onde a massa molecular influencia a temperatura de fusão, cristalinidade e morfologia do poli(Etileno Glicol), que apresenta grau de cristalinidade de 87,2 e 91,8 % para as massas molares de 3400 e 10000 g.mol^{-1} , respectivamente.

As alíquotas do polímero Poli(Etileno Glicol) usadas no presente trabalho foram extraídas da solução a 2 % preparadas pelo mesmo reagente usado por De Maria (De Maria, 2011).

Figura 26- Difratoograma do poli(etileno glicol), em forma de pó, em temperatura ambiente.



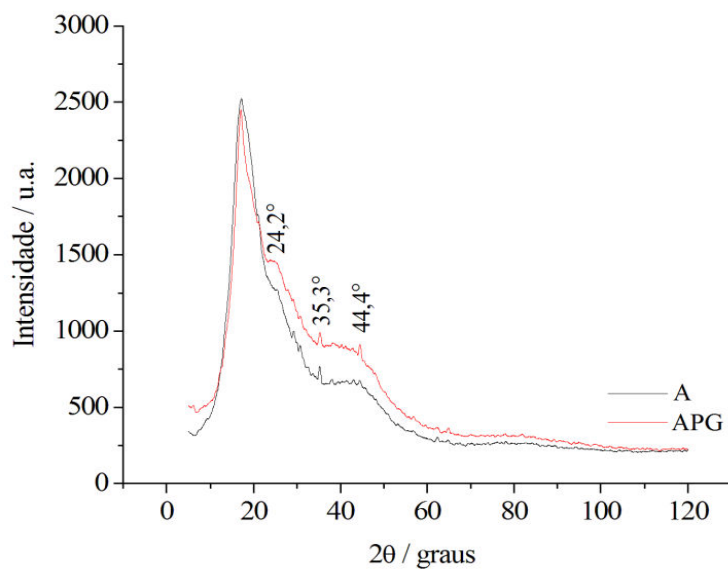
Fonte: Autoria própria

5.1.2 Difratoograma de Raios X do Filme de Alginato de Sódio Puro e dos Filmes dos Compósitos Poliméricos Sem e Com os Sais

O grau de cristalinidade dos filmes foi avaliado através da análise de DRX. Os difratogramas são apresentados nas Figuras 27 e 28. Observamos que o comportamento amorfo é predominante nos difratogramas dos filmes poliméricos obtidos neste trabalho. O filme **A**, de Alginato de Sódio puro, apresenta um pico de baixa intensidade em torno de $2\theta = 35^\circ$, Figura 27. Enquanto no filme **APG**, que é uma associação dos polímeros, o DRX mostra três picos em $2\theta = 24, 35$ e 44° com intensidades baixa, Figura 28.

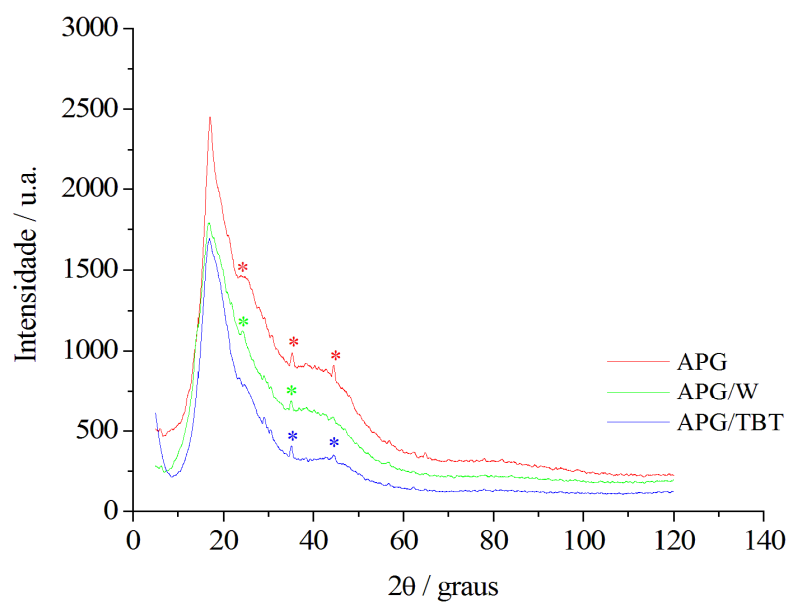
O comportamento amorfo prevalece nos filmes do compósito com os sais, Figura 28, apresentando o mesmo pico característico do alginato de sódio em torno de $2\theta = 35^\circ$. As alíquotas das soluções dos sais que foram adicionadas a solução do compósito polimérico são quantidades inferiores as detectadas pela Difração de Raios X. De forma que não foram detectados picos característicos dos compostos dos sais usados nas modificações uma vez que estes atuam como dopantes.

Figura 27- Difratomogramas dos filmes alginato de sódio e do compósito polimérico APG.



Fonte: Autoria própria.

Figura 28- Difratomogramas dos filmes dos compósitos poliméricos APG, APG/W e APG/TBT.



Fonte: Autoria própria

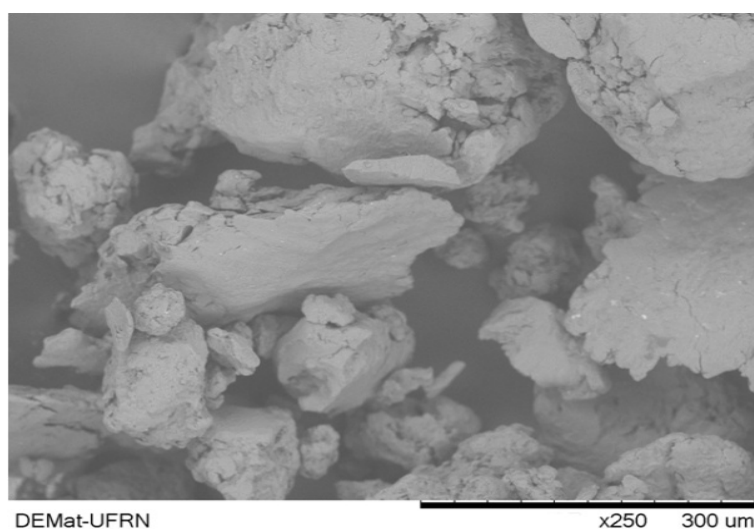
5.2. ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

5.2.1 Os Reagentes como Adquiridos

Os pós de alginato de sódio, poli(etileno glicol) e tungstato de sódio, como adquiridos, juntamente com os filmes de alginato de sódio e compósitos poliméricos, foram analisados no microscópio eletrônico de varredura e suas interações, entre o feixe de elétrons e a amostra, geraram as imagens apresentadas a seguir.

A Figura 29 mostra a imagem da micrografia, com ampliação de 250x, do polímero alginato de sódio puro em forma de pó. A imagem apresenta aglomerados compactos de diferentes tamanhos, com distribuição e superfície irregulares e, não apresentam superfície bem definida em consequência de ser um polímero amorfo, conforme observado no difratograma de raios X do alginato de sódio (Figura 25).

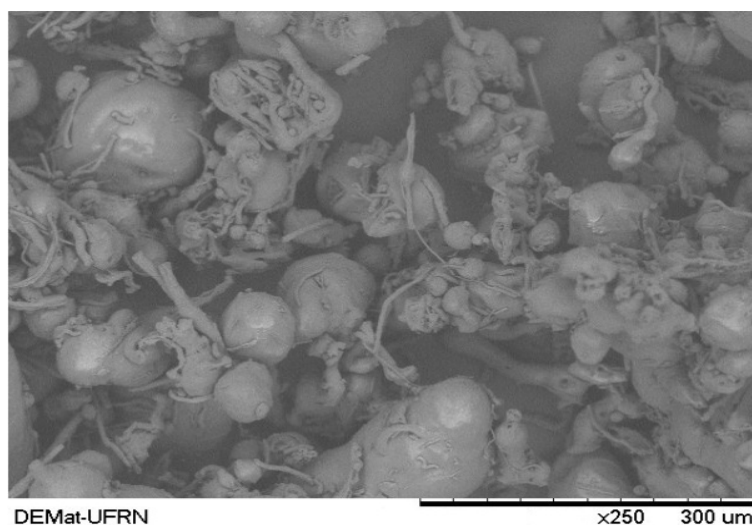
Figura 29- Micrografia do pó de alginato de sódio com aumento de 250x (5kV).



Fonte: Autoria própria

A micrografia do poli(etileno glicol), Figura 30, com ampliação de 250x, apresenta partículas com aspecto estrutural heterogêneo na forma globular, estas estruturas estão relacionadas com os enovelamentos das cadeias poliméricas do PEG, assim como, alguns filamentos distribuídos irregularmente. Imagens semelhantes foram observadas por De Maria e, também, por Singh (DE MARIA, 2011; SINGH et al., 2012).

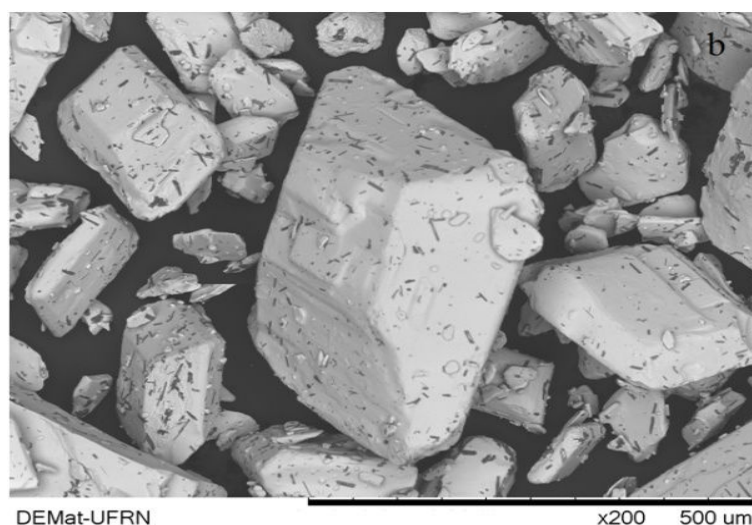
Figura 30- Micrografia do pó de poli(etileno glicol) com aumento de 250x (5kV).



Fonte: Autoria própria

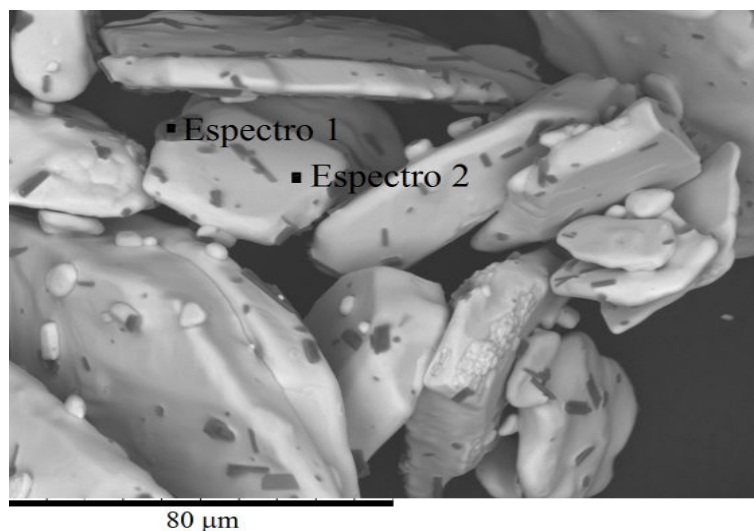
A Figura 31 apresenta as imagens da superfície e subsuperfície do pó de Tungstato de Sódio, geradas pela MEV. As faces bem definidas dos cristais presentes nas imagens é um reflexo de uma organização estrutural da cristalinidade do sal conforme pode ser observado nos difratogramas na Figura 22. Os cristais do Na_2WO_4 apresentam regiões com contrastes diferentes. Uma análise pontual de ERXDE, Figura 32, indicou a presença dos mesmos elementos químicos em proporções diferentes nessas áreas. Foi sugerido regiões mais concentradas com o elemento tungstênio do composto de Na_2WO_4 usado.

Figura 31- Micrografia do pó de Tungstato de Sódio com ampliação: 200x em 15 kV.



Fonte: Autoria própria.

Figura 32- Regiões de análise pontual por ERXDE no Tungstato de Sódio em pó.
Imagem da MEV com ampliação de 1.000x em 15 kV.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4- Percentual de peso e atômico dos elementos presentes nas regiões indicadas na Figura 32 do espectro 1 e espectro 2.

Elemento	Carbono	Oxigênio	Sódio	Tungstênio
Peso %	18,311 (10,900)	41,000 (36,462)	19,158 (11,956)	17,424 (36,461)
Atômico %	29,503 (22,344)	49,592 (56,116)	16,126 (12,805)	1,834 (4,883)

Os valores fora dos parênteses correspondem a região indicada por espectro 1 e, os valores dentro dos parênteses da região do espectro 2. Os Gráficos dos valores experimentais encontram-se no anexo 2.

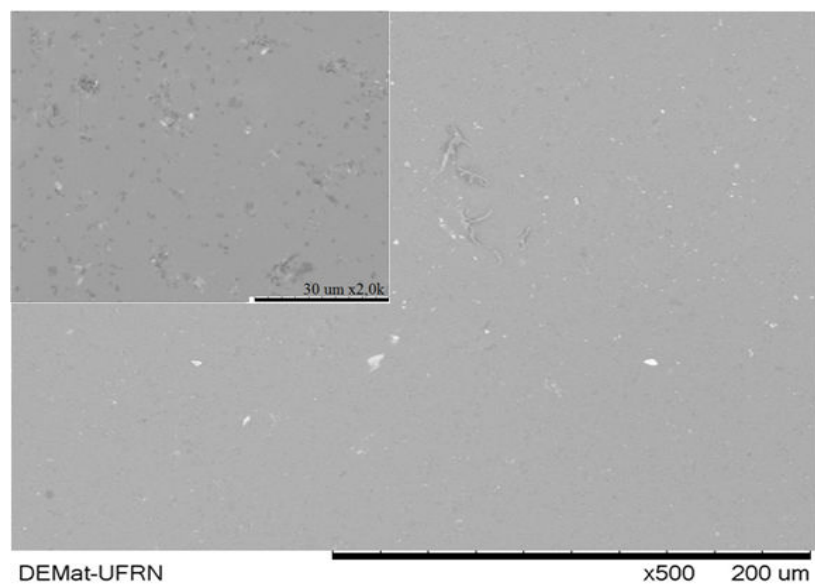
Fonte: Autoria própria.

5.2.2 Filmes Poliméricos

A imagem topográfica do filme de alginato de sódio, Figura 33, mantém as características morfológicas semelhantes às presentes na superfície do grão do alginato de sódio como adquirido, Figuras 34. No filme de NaAlg com adição de glicerol (80 µL por filme), Figura 35, essas características se mantêm. Entretanto, o filme apresenta uma superfície com menos irregularidade morfológica visualizada na maior ampliação (2000x).

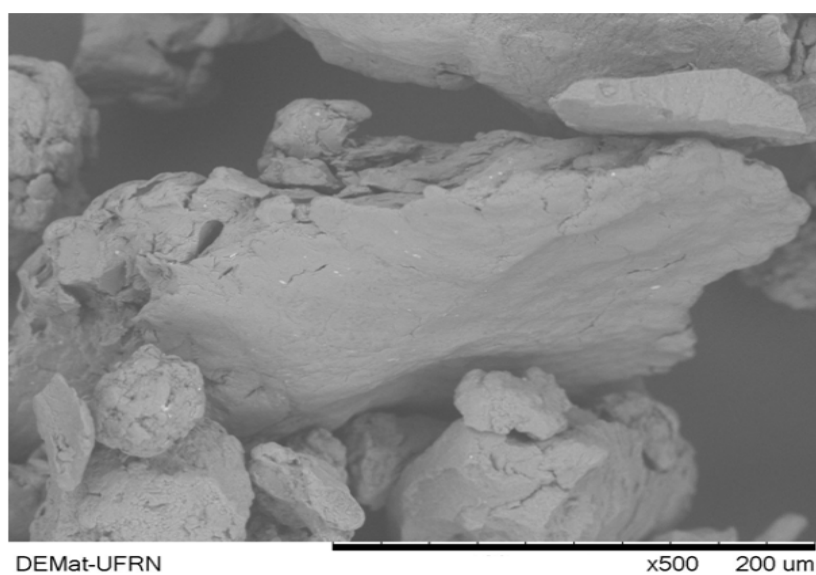
Observamos, nas imagens, pequenas regiões com diferença de contraste. Uma análise pontual de ERXDE, mostrada na Figura 36, em duas regiões diferentes (espectros 1 e 2) sugerem concentração de sódio, Tabela 5, nas regiões mais claras.

Figura 33- Micrografia do filme de alginato de sódio puro com ampliação de 500x e 2000x (5kV).



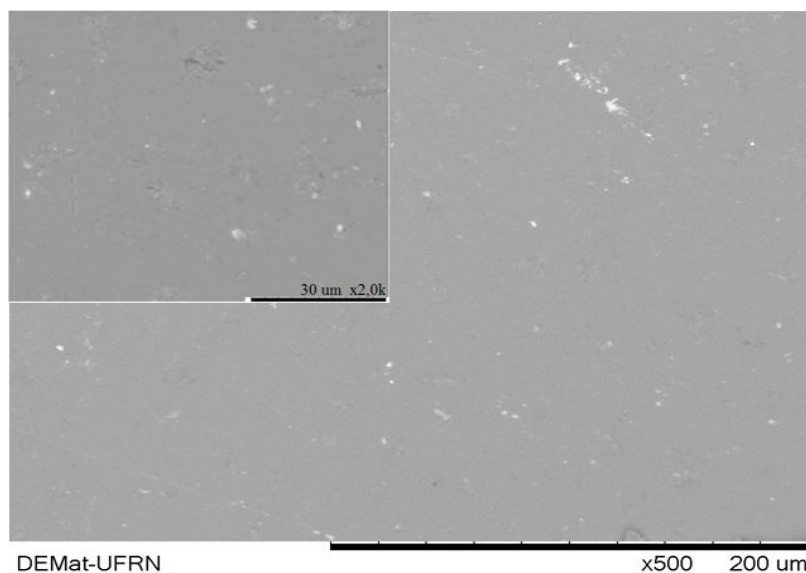
Fonte: Autoria própria.

Figura 34- Micrografia do pó de alginato de sódio puro com ampliação de 500x (5kV).



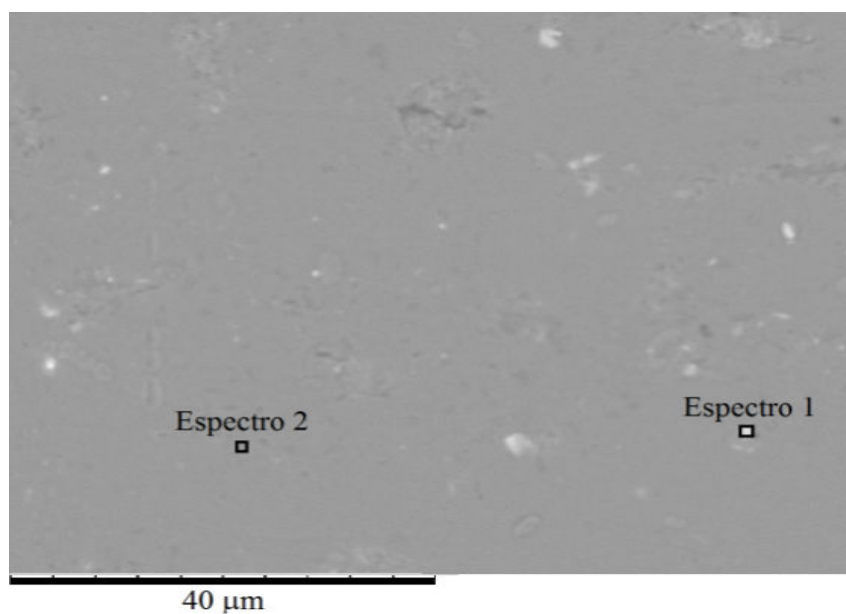
Fonte: Autoria própria.

Figura 35- Micrografia do filme de alginato de sódio/glicerol com ampliação de 500x e 2000x (5kV).



Fonte: Autoria própria.

Figura 36- Regiões de análise pontual por ERXDE no Filme de NaAlg-Glicerina. Imagem da MEV com ampliação de 2.000x em 15kV.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 5- Percentual de peso e atômico dos elementos presentes nas regiões indicadas na Figura 36 do espectro 1 e espectro 2.

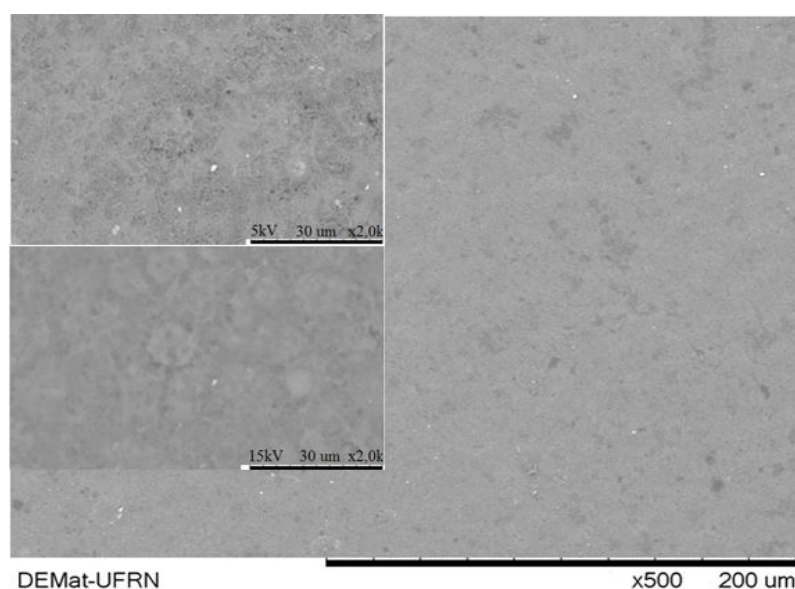
Elemento	Carbono	Oxigênio	Sódio
Peso %	46,743 (53,872)	33,410 (33,736)	17,269 (11,716)
Atômico %	57,239 (62,991)	30,714 (29,615)	11,048 (7,157)

Os valores fora dos parênteses correspondem a região indicada por espectro 1 e, os valores dentro dos parênteses da região do espectro 2. Os Gráficos dos valores experimentais encontram-se no anexo 2.

Fonte: Autoria própria.

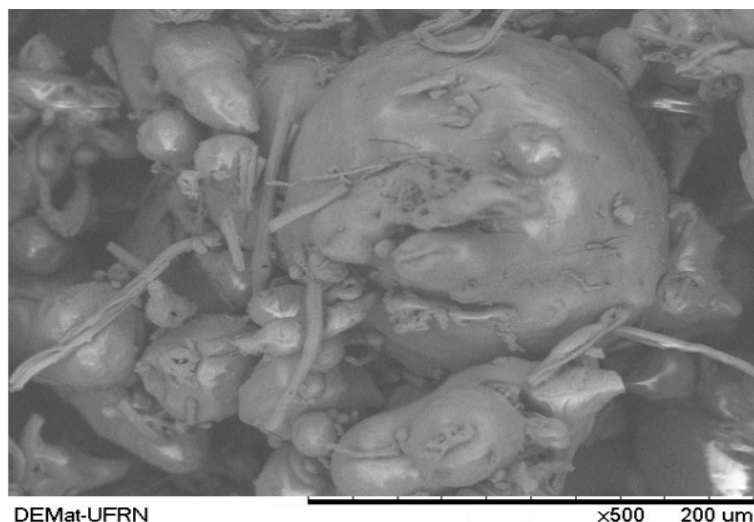
A Figura 37 mostra a imagem da MEV do filme de alginato de sódio com poli(etileno glicol) com ampliação de 500x em um campo elétrico de 5kV e 2000x em 5 e 15kV. A imagem topográfica do filme apresenta um aspecto semelhante a uma superfície ressecada e esse comportamento se repetiu em outras amostras analisadas, sugerindo uma propriedade característica do PEG, Figura 38, que estimula a formação de poros (Yu e Zhau, 2001; Sabataitytė et al., 2006; Sun et al., 2008; Vishwas et al., 2010) que pode levar ao trincamento no filme. A adição do glicerol objetivou melhorar a resistência mecânica e a flexibilidade do filme.

Figura 37- Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol) com ampliação de 500x (5kV) e 2000x (5KV e 15kV).



Fonte: Autoria própria.

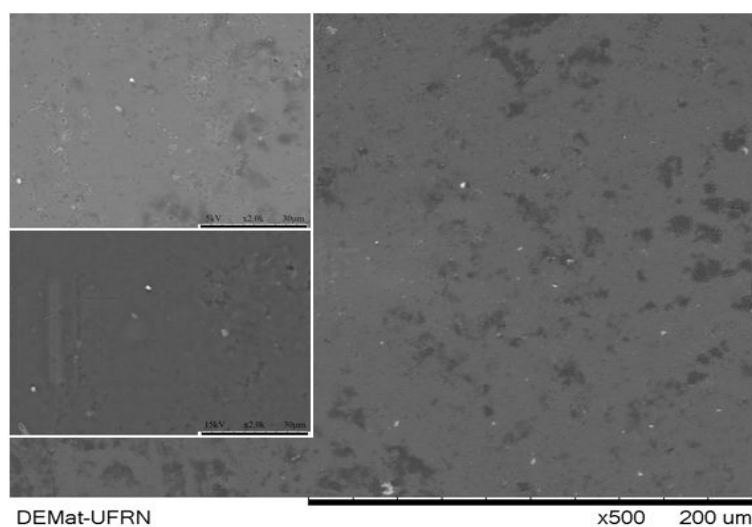
Figura 38- Micrografia do pó de poli(etileno glicol) com ampliação de 500x (5kV).



Fonte: Autoria própria.

A Figura 39 apresenta imagens do filme de alginato de sódio com poli(etileno glicol) e uma alíquota de glicerol. As imagens mostram uma superfície sem os trincamentos, mesmo com PEG, e sugere uma superfície com menos poros do que o filme de alginato de sódio e PEG. A presença do glicerol favoreceu a formação do filme com melhor comportamento morfológico para o presente estudo.

Figura 39- Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol com ampliação de 500x (5kV) e 2000x (5kV e 15kV).

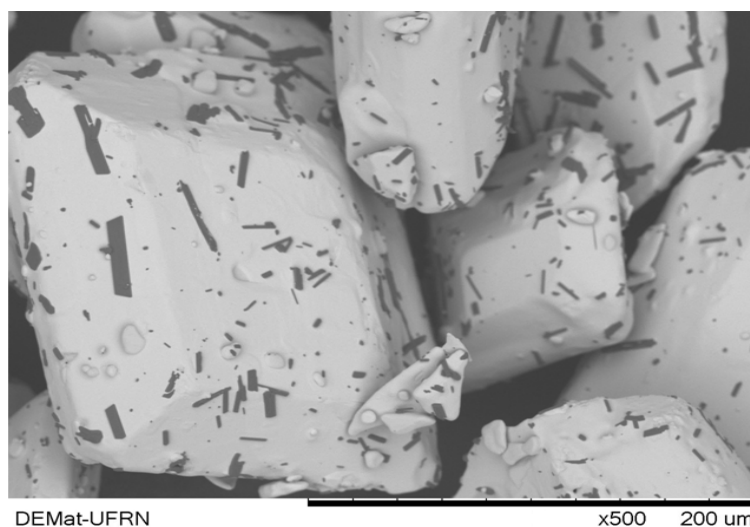


Fonte: Autoria própria.

5.2.3 Filmes Poliméricos com Aliquotas do Tungstato de Sódio

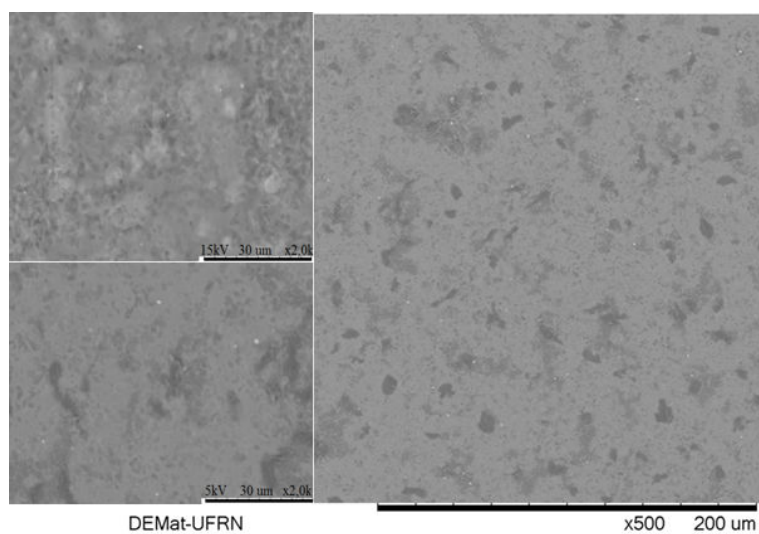
As micrografias dos filmes do compósito polimérico com adição de tungstato de sódio (Figura 40), em todas as alíquotas (1, 2, 3 e 4 mL) da solução do sal na concentração 0,001 mol/L, foram visualizadas com ampliação de 500x no campo de 5kV e em 2000x no campo de 5 e 15kV, Figuras 41 – 44. Uma análise de EDS quantificou a razão entre tungstênio e sódio nas áreas analisadas por MEV, em uma largura da imagem de 80,9 μm para todos os filmes nas quatro concentrações de tungstato de sódio, conforme o gráfico da Figura 45 (ANEXO III), onde foram quantificadas concentrações crescentes do sal nas áreas observadas. As imagens dos filmes sugerem que a adição de Na_2WO_4 estimula a formação de filme com superfície irregular, as quais são visualizadas por contrastes de cores nas superfícies observadas devido à presença de sombras. Também, são visualizadas regiões com contraste mais escuros, o que indica a presença de poros nos filmes analisados, assim como, heterogeneidade na região observada.

Figura 40- Micrografia do pó de tungstato de sódio com aumento de 500x (5kV).



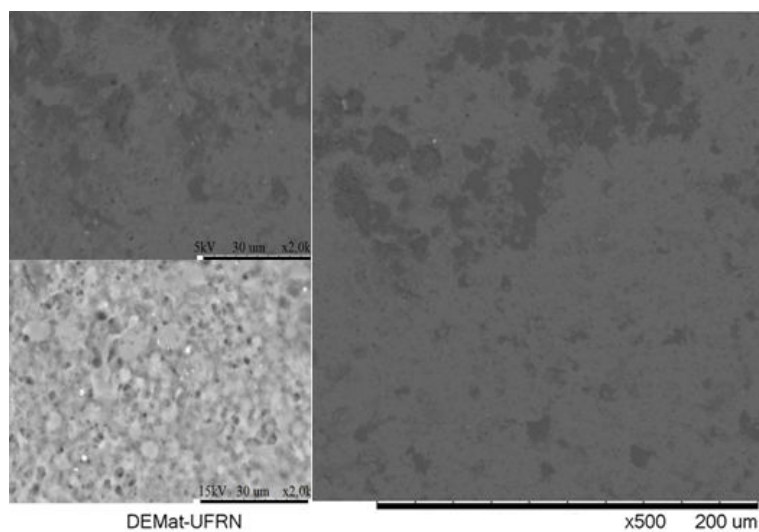
Fonte: Autoria própria.

Figura 41- Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/1mL Na_2WO_4 com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5 e 15KV)



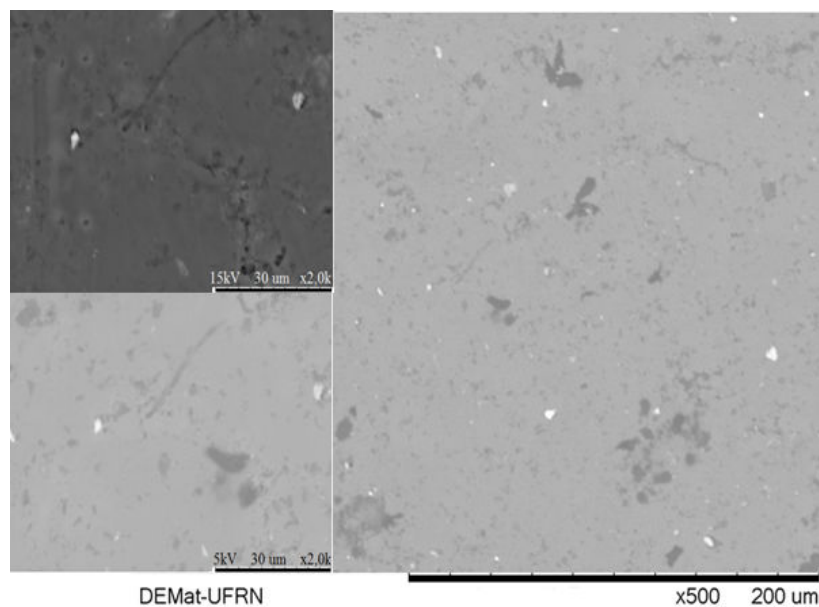
Fonte: Autoria própria.

Figura 42- Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol /2mL Na_2WO_4 com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5 e 15kV).



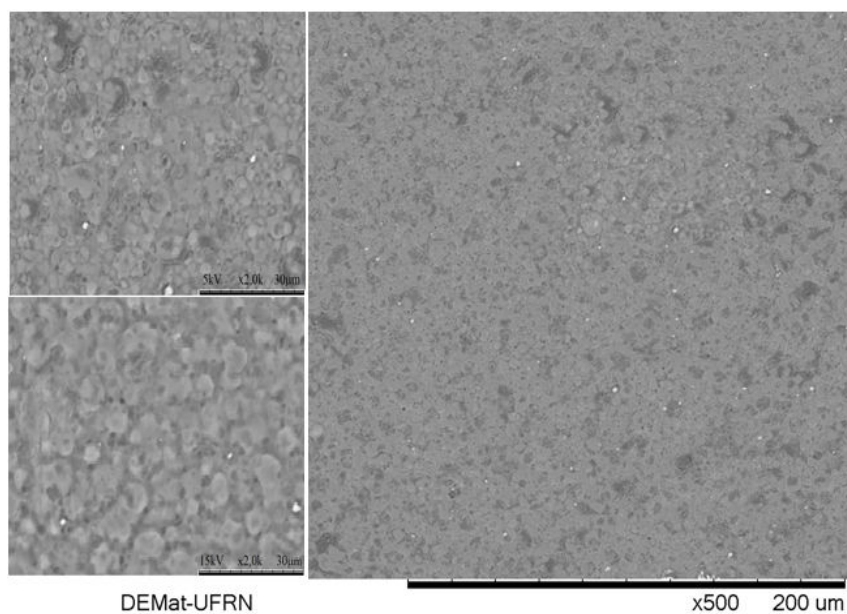
Fonte: Autoria própria.

Figura 43- Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/3mL Na_2WO_4 com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5 e 15kV).



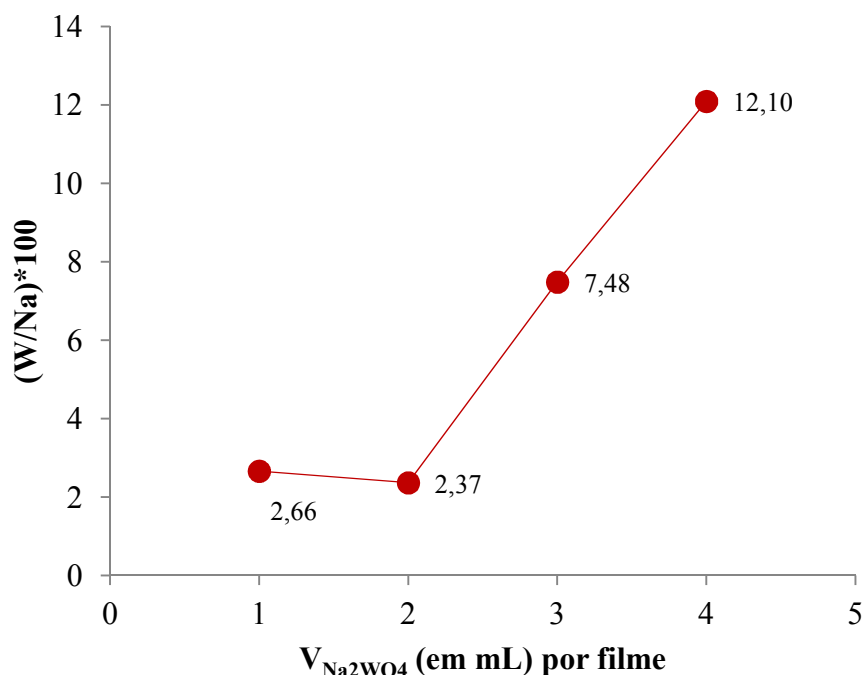
Fonte: Autoria própria.

Figura 44- Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/4mL Na_2WO_4 com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5kV e 15kV).



Fonte: Autoria própria.

Figura 45- Percentual em peso do tungstênio em relação ao sódio nas amostras dos filmes dos compósitos poliméricos que receberam alíquotas da solução de tungstato de sódio.



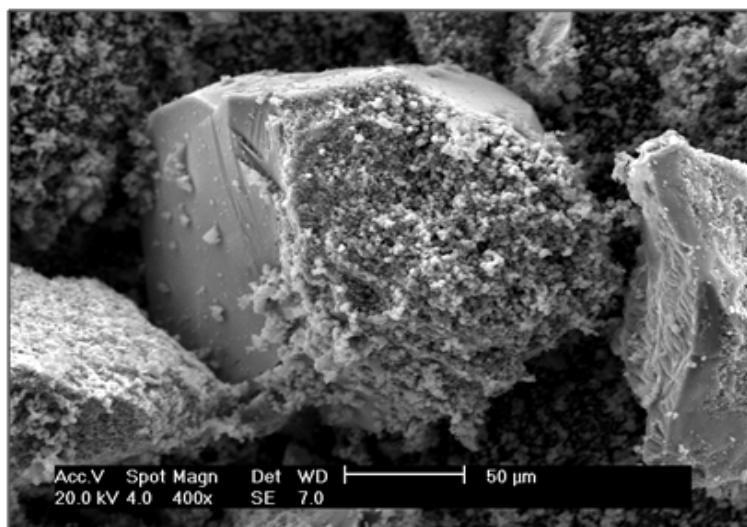
Fonte: Autoria própria.

5.2.4 Filmes Poliméricos com Alíquotas do Tetrabutóxido de Titânio.

A imagem de MEV do TiO_2 com aumento de 400x, Figura 46, apresenta uma distribuição de aglomeração de microestruturas granulares sobre um cristal do óxido, observado por De Maria, o tamanho médio dos cristais é de 100 μm (De Maria, 2011).

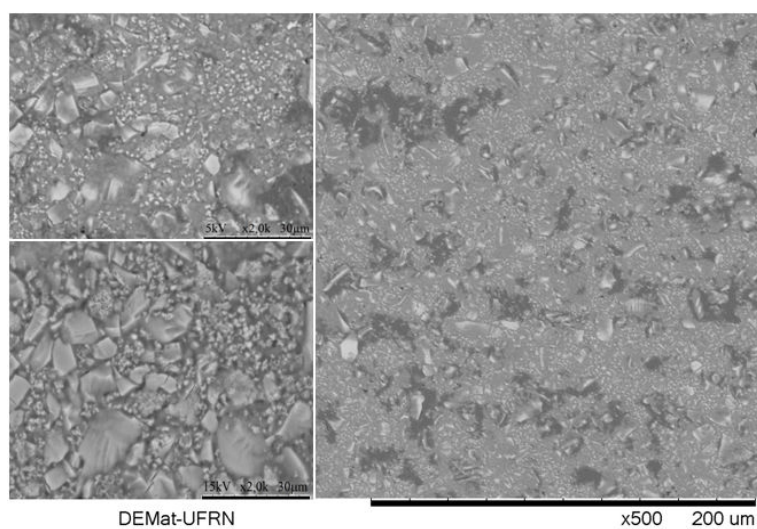
A micrografia do filme na menor concentração do sal mostra uma superfície que sugere a presença dos cristais do óxido com aglomerados das microestruturas granulares, Figura 47. Enquanto que, as micrografias dos filmes com maiores concentrações (Figura 48 – 50) do sal foi observado pequenos cristais distribuídos na superfície juntamente com os aglomerados, sugerindo a existência de poros, heterogeneidade e irregularidade superficial.

Figura 46- Micrografia do TiO_2 com aumento de 400x (20kV) pelo método elétrons secundário.



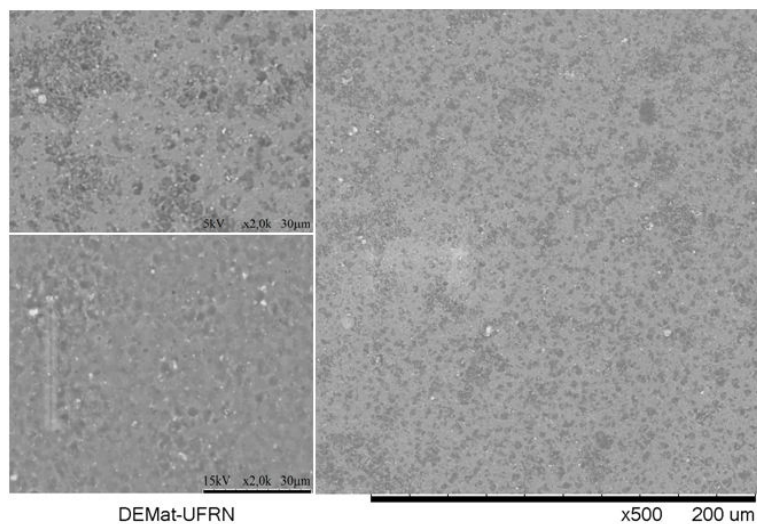
Fonte: De Maria (2011) – pesquisa do LEC.

Figura 47- Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/0,1mL tetrabutóxido de titânio com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5kV e 15kV).



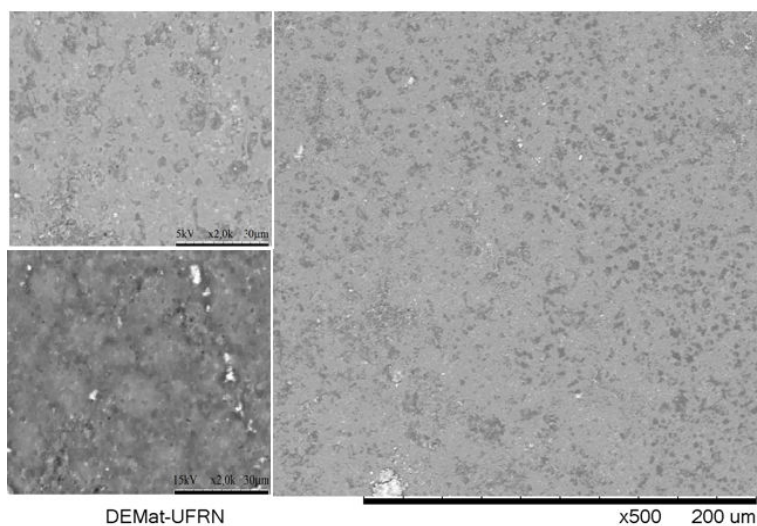
Fonte: Autoria própria.

Figura 48- Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/0,2mL tetrabutóxido de titânio com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5kV e 15kV).



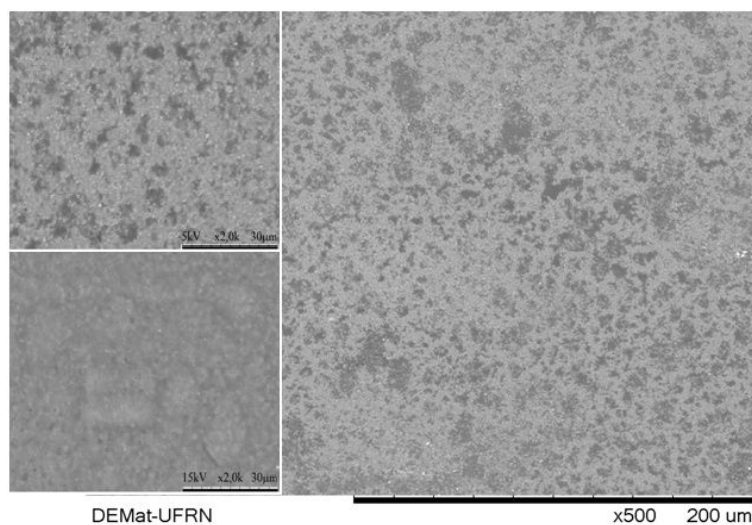
Fonte: Autoria própria.

Figura 49- Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/0,3mL tetrabutóxido de titânio com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5kV e 15kV).



Fonte: Autoria própria.

Figura 50- Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/0,4mL tetrabutóxido de titânio com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5kV e 15kV).

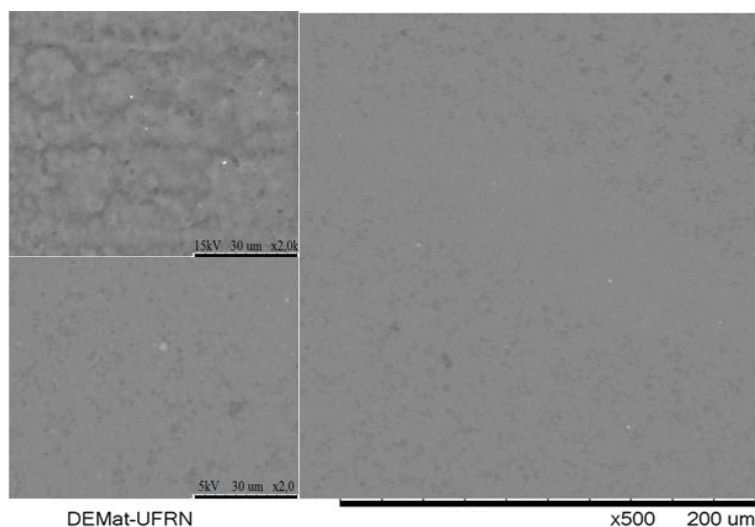


Fonte: Autoria própria.

5.2.5 Filmes Poliméricos com Alíquotas do Tungstato de Sódio e Tetrabutóxido de Titânio.

A Figura 51 apresenta a imagem da micrografia do filme do composto polimérico dopado com os dois sais, tungstato de sódio e tetrabutóxido de titânio nas maiores concentrações usadas neste estudo. A imagem apresenta uma superfície com uma topografia bem distribuída com relação aos filmes dopados com os sais em separado. A imagem da superfície em maior campo (15 kV) apresenta um aglomerado semelhante a aqueles observado no filme do composto polimérico com tetrabutóxido de titânio, provavelmente, devido à distribuição das microestruturas, assim como, a presença de microporos na superfície do filme.

Figura 51- Micrografia do filme de alginato de sódio/poli(etileno glicol)/glicerol/4mL NaWO₄/0,4mL tetrabutóxido de titânio com aumento de 500x (5kV) e 2000x (5 e 15kV).

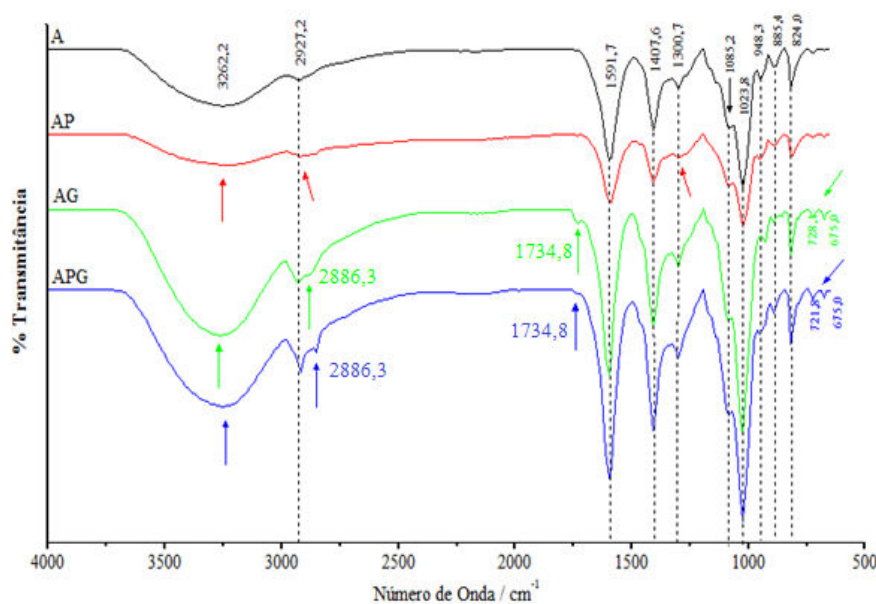


Fonte: Autoria própria.

5.3 ANÁLISE POR REFLEXÃO TOTAL ATENUADA.

O espectro de RTA do filme polimérico de alginato de sódio (A), Figura 52 e 53, apresenta bandas que caracterizam sua estrutura. Os números de ondas das bandas espectrais, com suas respectivas indicações, são mostrados na Tabela 6.

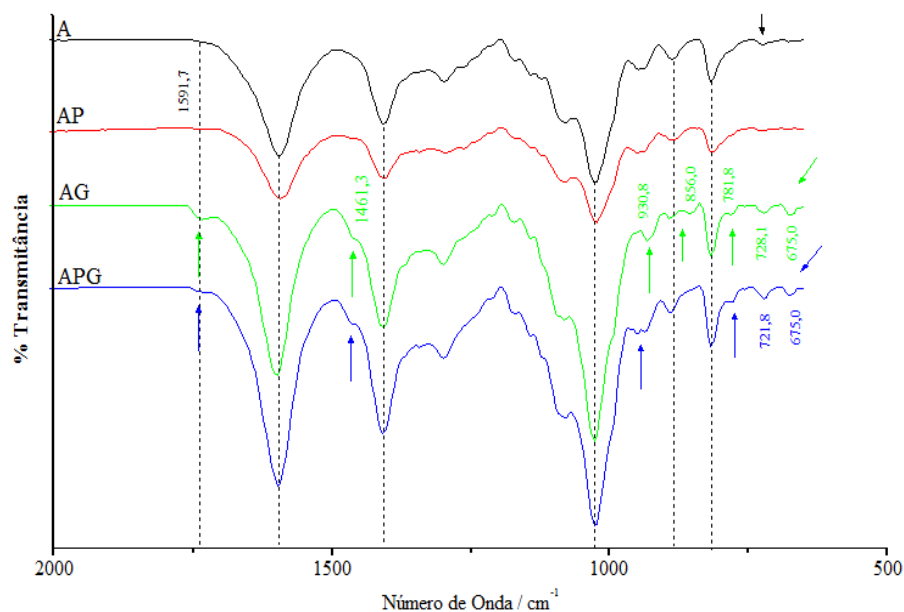
Figura 52- Espectro de infravermelho dos filmes poliméricos pelo método de RTA.



Códigos atribuídos aos filmes poliméricos: **A** – alginato de sódio, **AP** – alginato de sódio-poli(etileno glicol), **AG** – alginato de sódio-glicerol e **APG** – alginato de sódio-poli(etileno glicol)-glicerol.

Fonte: Autoria própria.

Figura 53- Ampliação do espectro de infravermelho dos filmes poliméricos correspondentes ao número de onda de 2000-500 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

Tabela 6- Números de Ondas com suas respectivas indicações para o filme de alginato de sódio.

Número de Onda (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição	Indicação do Grupo Funcional
3262,2	Larga	Est. O-H	Álcool, Carboxila
2927,2	Fraca	Est. C-H	-CH-
1591,7	Forte	Est. COO^- assimétrico	Carboxila do Sal
1407,6	Forte	Est. COO^- simétrico	Carboxila do Sal
1300,7	Fraca	Est. C-O	Grupo Carboxílica
1085,2	Fraca	Est. C-O-C assimétrica	Grupo Éter
1023,8	Forte	Est. C-O	CH-OH em Álcool Cíclico
948,3	Médio	Est. C-C	Alifático
885,4	Médio (f)	Def. O-H	Fora do Plano

Fonte: Autoria própria.

Os espectros dos filmes **AP**, **AG** e **APG** apresentam às mesmas bandas espectrais do filme **A**. A intensidade das bandas no filme **AP** foi reduzida, enquanto que as dos filmes **AG** e **APG** mostram aumento de intensidade nas bandas. Esse comportamento está relacionado à redução das forças intermacromoleculares atribuídas ao plastificante glicerol no filme.

A diminuição das interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, causadas pela adição do plastificante glicerol nos filmes **AG** e **APG**, favoreceu a vibração das bandas de baixa intensidade presentes nas regiões de 2927,2 e 2886,3 cm^{-1} que foram atribuídas às deformações axiais das ligações C-H dos grupos R_3CH e R_2CH_2 presentes, respectivamente, no NaAlg e no glicerol (Coates et al., 2000; Silverstein et al., 2005) sendo mais significativa no espectro do filme **APG** devido ao maior número de ligações R_2CH_2 presentes na estrutura do PEG.

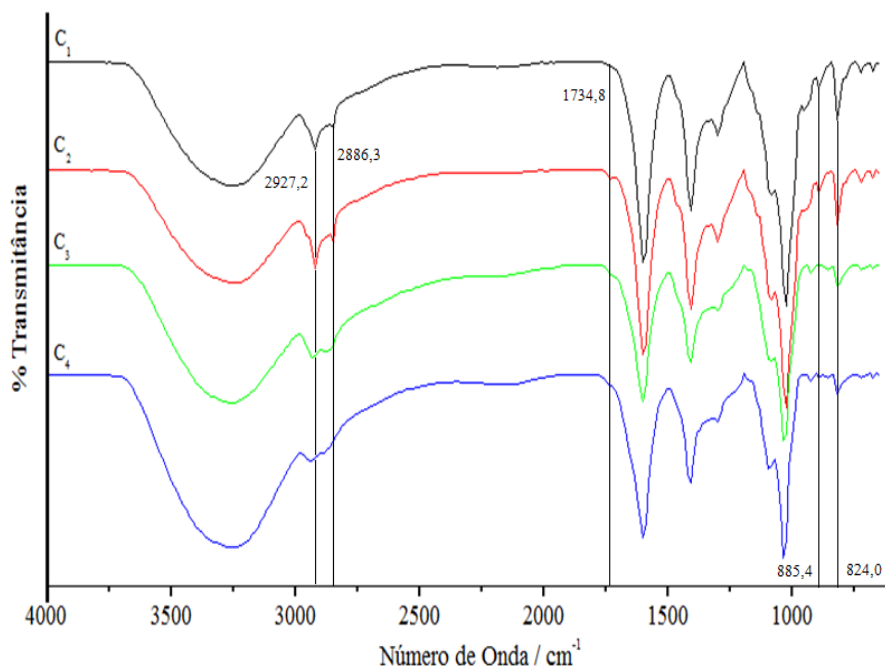
A banda de baixa intensidade em 1734,8 cm^{-1} surge nos espectros dos filmes **AG** e **APG**, devido ao favorecimento da vibração C=O do ânion COO^- do alginato na presença do glicerol, sendo mais significativa na ausência do PEG.

A capacidade do glicerol de atrair água aumenta a probabilidade de ligação de hidrogênio sendo muito provável que, devido ao tamanho da cadeia, permita que ele seja inserido mais facilmente entre as cadeias do alginato e, conseqüentemente, exerça uma maior influencia sobre as propriedades do compósito em detrimento a molécula de poli(etileno glicol). O número de moléculas de glicerol na solução de formação de cada filme é de $6,5981 \times 10^{20}$ moléculas, aproximadamente três ordens de grandeza maior em relação ao poli(etileno glicol) com $7,5275 \times 10^{17}$ moléculas, além do elevado peso molecular e, conseqüentemente, o glicerol tem mais grupos funcionais (-OH) do que o poli(etileno glicol).

De acordo com Yang e colaboradores (Yang; Paulson, 2000), o tamanho molecular, configuração e número total de grupos funcionais de hidroxilas presentes no plastificante, bem como a sua compatibilidade com o polímero pode afetar as interações entre o plastificante e a cadeia polimérica.

Os espectros dos filmes dos compósitos poliméricos, Figura 54, com os sais apresentam vibrações de bandas semelhantes ao filme do compósito sem os sais. As interações físicas entre os polímeros e os sais, tungstato de sódio dihidratado e tetrabutóxido de titânio, não provocou deslocamento das bandas devido às interações existentes. Uma análise detalhada dos espectros mostra que as bandas com vibrações em 2927,2 e 2886,3 cm^{-1} são reduzidas na presença do tetrabutóxido de titânio, espectros C3 e C4, assim como, as vibrações nas faixas de 885,4 e 824,0 cm^{-1} .

Figura 54- Espectro de ATR dos filmes dos compósitos poliméricos com alíquotas de sal.



Códigos atribuídos aos filmes dos compósitos poliméricos com os sais:

C₁ – **APG** (alginato de sódio-poli(etileno glicol)-glicerol),

C₂ – **APG**/4 mL da solução de Tungstato de Sódio (0,001mol.L⁻¹),

C₃ – **APG**/0,4 mL de Tetrabutóxido de Titânio e

C₄ – **APG**/4 mL da solução de Tungstato de Sódio (0,001mol.L⁻¹) e 0,4 mL de Tetrabutóxido de Titânio.

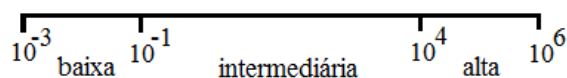
Fonte: Autoria própria.

5.4 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.

Nesta seção são apresentados os Espectros de Impedância Eletroquímica para os filmes poliméricos **A**, **AP**, **AG** e **APG**, como também, para os filmes poliméricos com os sais **APG-XTS**, **APG-YTBT** e **APG-X₄TSY₄TBT** obtidos a partir da média de três medidas experimentais a temperatura ambiente.

Os experimentos foram realizados em ampla faixa de frequências para possibilitar a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema, Figura 55.

Figura 55- Faixa de frequências usada: 10⁻³ a 10⁶ Hz.



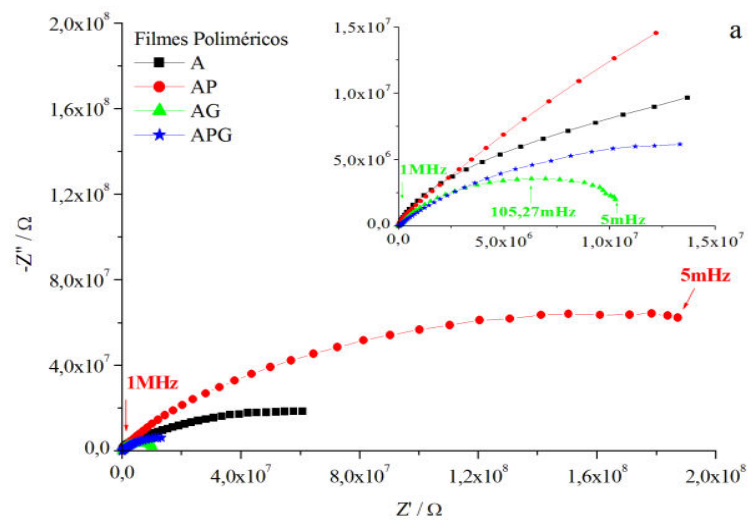
Fonte: Autoria própria.

5.4.1 Filmes Poliméricos

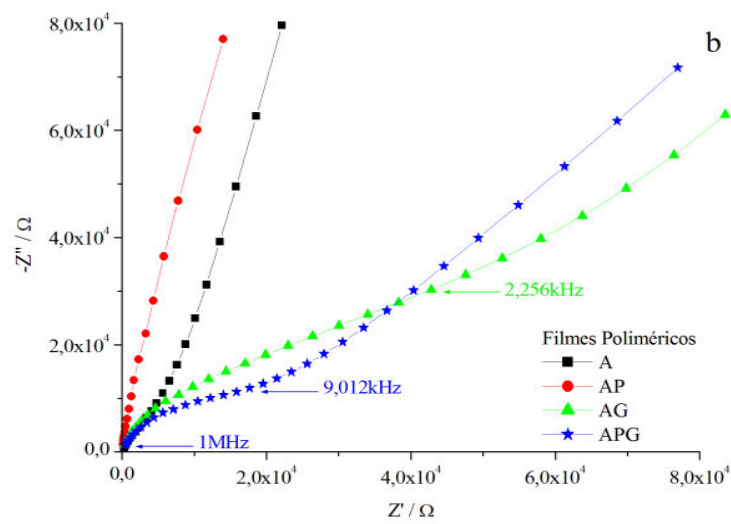
Os diagramas de Nyquist, Figura 56 (a), com variação de frequências de 5 mHz até 1 MHz, apresentaram semicírculos comprimidos, indicando a necessidade de um modelo mais detalhado. A Figura 56 (b) mostra uma tendência à formação de um pequeno semicírculo em altas frequências, sendo visível na ampliação, para os espectros dos filmes **AG** e **APG**. O semicírculo observado em maiores frequências corresponde ao acoplamento da resistência do filme e a capacitância geométrica do eletrodo. O semicírculo em menores frequências está relacionado com a polarização de cargas nas interfaces eletrodo-filme (Johnson, 1994; Orazem; Tribolle, 2008). O espectro do filme **A** não mostra a formação dos semicírculos, isto pode estar relacionado com a composição do filme **A**, que segundo a análise de caracterização pode ser considerado um composto amorfo, que contribui na limitada condutância (observado em frequências muito altas) e, esta limitação é maior quando o NaAlg está associado ao PEG no filme **AP**, Figura 56 (b). Entretanto, quando o NaAlg é associado ao Glicerol, nos filmes **AG** e **APG**, pode ser observado a partir dos diagramas de Nyquist que, as condutâncias de cada um dos filmes muda marcadamente.

O programa do Autolab sugeriu valores da resistência do filme e resistência de polarização apresentados na Tabela 7. Os cálculos de condutividade foram feitos para os filmes poliméricos usando as resistências dos filmes da Tabela 7. O filme **APG**, com glicerol e PEG associado em sua composição, apresentou a menor resistência de filme e, conseqüentemente, a maior condutividade elétrica, Figura 57, comprovando que neste filme a polarização das cargas foi maior que em todos os outros. O filme **AP** apresentou a maior resistência de polarização e menor condutividade elétrica, sendo esse comportamento atribuído ao PEG, que está associado com o alginato no filme.

Figura 56- Diagrama de Nyquist dos filmes poliméricos em temperatura ambiente (a) Ampliação do gráfico de Nyquist para valores de impedância em maiores frequências (b).



Fonte: Autoria própria.



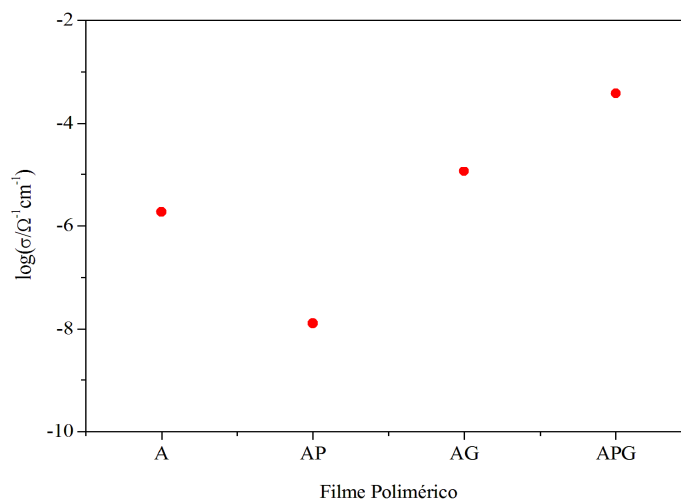
Fonte: Autoria própria.

Tabela 7- Valores de resistência do filme e de polarização, baseado no programa do autolab, e a condutividade para os filmes poliméricos.

filmes	R_f / Ω	R_p / Ω	$\sigma / \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
A	$8,80 \times 10^2$	$1,78 \times 10^7$	$1,86 \times 10^{-6}$
AP	$1,26 \times 10^5$	$1,55 \times 10^8$	$1,30 \times 10^{-8}$
AG	$1,42 \times 10^2$	$1,04 \times 10^5$	$1,15 \times 10^{-5}$
APG	4,24	$2,64 \times 10^4$	$3,86 \times 10^{-4}$

Fonte: Autoria própria.

Figura 57- Gráfico da condutividade elétrica dos filmes poliméricos.

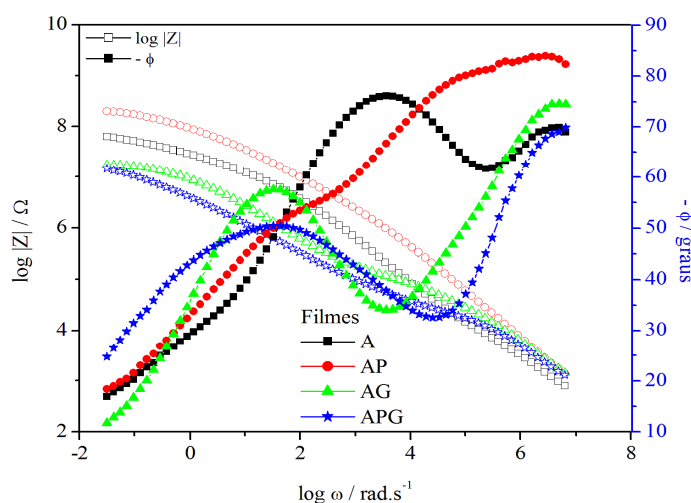


Fonte: Autoria própria.

A análise dos parâmetros elétricos do sistema será realizada através dos diagramas na representação de Bode, uma vez que o gráfico do ângulo de fase é sensível a parâmetros do sistema e, portanto, fornece um bom método de comparação do modelo com os dados experimentais.

Pelo diagrama de Bode, Figura 58, o comportamento capacitivo em altas frequências ($\geq 10^4$ Hz) foi observado, uma vez que, o ângulo de fase tende a 90° para todos os filmes poliméricos estudados. Este comportamento é característico da existência do elemento de fase constante (CPE_1), devido à dispersão da capacitância interfacial relacionada com a rugosidade da superfície do eletrodo (Bockris, J.O.M, 2003; MacDonald, J.R., 2005). Este comportamento capacitivo (ângulo de fase tendendo a 90° em altas frequências) foi mais significativo do que a resistência do filme, uma vez que, observando a curva de $\log |Z|$ em função de $\log \omega$ o patamar relacionado com a resistência não é visualizado (neste caso, o ângulo de fase tende a 0° em altas frequências).

Figura 58- Diagrama de Bode dos filmes poliméricos.



Símbolos preenchidos: $-\phi$

Símbolos sem preenchimento: $\log |Z|$

Fonte: Autoria própria.

Os valores experimentais de ângulo de fase, nessa região de altas frequências, para os filmes poliméricos, variaram entre -70° e -84° , aproximadamente, Tabela 8, indicando o comportamento capacitivo (CPE_1) relacionado com dispersão da capacitância de origem interfacial.

Tabela 8- Valores experimentais de ângulo de fase (ϕ), em altas frequências, para os filmes poliméricos.

Filme	$-\phi / ^\circ$
A	70
AP	84
AG	75
APG	70

Fonte: Autoria própria.

A capacidade do PEG em promover irregularidades morfológicas como, por exemplo, formação e distribuição de poros foi observada em outros trabalhos (Yu, Zhau., 2001; Sabataitytė et al., 2006; Sun et al., 2008; Vishwas et al., 2010) e, conforme observado, Tabela 8, essas irregularidades podem ter influenciado um aumento do ângulo de fase resultando em um menor valor capacitivo nessa região de frequências.

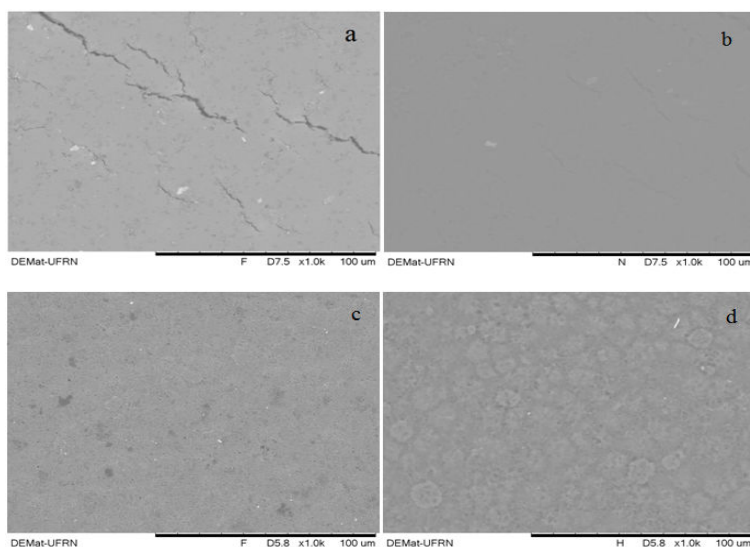
As irregularidades morfológicas que foram mais consideráveis na superfície do filme AP apresentadas nas imagens do MEV, Figura 59, podem ter influenciado o aumento do

ângulo de fase na região de altas frequências. Esse comportamento se repetiu em amostras diferentes e em análises feitas em diferentes dias, sugerindo uma propriedade característica do PEG. Enquanto nas imagens de MEV dos filmes poliméricos **A**, **AG** e **APG** as superfícies morfológicas mantiveram características homogênea e densa, Figuras 33, 35 e 39.

Os processos presentes em frequências intermediárias observado pelo gráfico de Bode, Figura 58, foi relacionado com transferência de cargas. Johnson e colaboradores (Johnson B.W. et. al., 1993) relataram que medidas de filmes poliméricos secos comportam-se como um material com um único tipo de carga móvel, presumivelmente, a carga eletrônica, que atravessa a interface metal/polímero sem obstáculo.

No filme **A** foi observado o efeito da dupla camada elétrica, provavelmente, devido à organização das cargas do íon algínico com íon sódio na interface do filme, em consequência do efeito capacitivo que foi gerado em altas frequências, Figura 58. Além disso, o descarregamento da carga eletrônica se da rapidamente sendo caracterizado por uma inclinação considerável da dispersão de cargas no filme. Enquanto, o processo de descarregamento no filme **AP** foi contínuo em toda faixa de frequências intermediárias (10^{-1} Hz $< \nu < 10^4$ Hz).

Figura 59- MEV do filme AP com ampliação de 1000x em campo elétrico de (a) 5 kV e (b) 15 kV para primeira amostra e (c) 5 kV e (d) 15 kV para a segunda amostra.



As imagens a e b foram feitas em amostras e dias diferentes de c e d.

Fonte: Autoria própria.

Nos filmes com glicerol em sua composição, **AG** e **APG**, o descarregamento da carga eletrônica foi mais rápido e, em maiores frequências, do que todos os outros filmes, sendo

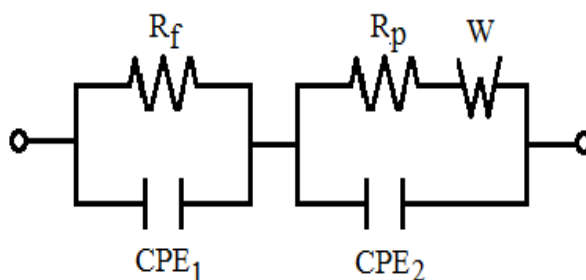
mais acentuado no filme **APG**, no intervalo de frequências intermediária, uma vez que a variação do ângulo de fase ocorre de forma mais abrupta. Para estes filmes, em menores frequências, ficou caracterizado o processo de migração de cargas. Estamos propondo que, o transporte de cargas foi favorecido devido ao afastamento das cadeias na presença do glicerol, facilitando o deslocamento das cargas através da cadeia polimérica. No filme **APG** o processo de transporte de cargas ocorre em um intervalo mais amplo de frequências em um ângulo de fase próximo a 45° , sugerindo que o PEG controla com mais eficiência o processo de migração. Enquanto o glicerol favorece o processo pela redução das interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, aumentando o volume livre que foi observado pelo aumento de vibrações nas bandas no espectro de infravermelho, Figura 52.

5.4.1.1 Parâmetros de Impedância Eletroquímica Extraídos do Circuito Elétrico Equivalente Ajustado aos Diagramas de Bode dos Filmes Poliméricos.

Os experimentos foram realizados em ampla faixa de frequências para possibilitar a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema.

O circuito elétrico equivalente, mostrado na Figura 60, corresponde ao sistema eletrodo-filme que, nos diagramas de impedância, apresentam duas constantes de tempo. A representação de Bode, obtida de dados experimentais dos filmes poliméricos, foi usada nos ajustes (ANEXO IV) e, então, quantificados seus parâmetros elétricos.

Figura 60- Circuito Elétrico Equivalente proposto para os ajustes dos resultados de impedância dos filmes poliméricos **A**, **AP**, **AG** e **APG**.



R_f – resistência do filme, CPE_1 – elemento de fase constante relacionado com dispersão da capacitância interfacial, R_p – resistência de polarização, CPE_2 – elemento de fase constante em frequências baixas e W – elemento de Warburg gerado pela migração de cargas nos filmes.

Fonte: Autoria própria.

A análise do circuito elétrico equivalente para os filmes poliméricos, na região de altas frequências, apresentou valores do elemento de fase constante com dispersão da capacitância interfacial de 10^{-8} a 10^{-10} F, o que está consistente com a literatura que apresenta valores da ordem de 10^{-9} F. O expoente do CPE_1 , α_1 apresentou valores entre 0,77 a 0,93, Tabela 9, caracterizando um comportamento de CPE em vez do capacitor para compensar a não homogeneidade do sistema.

Tabela 9- Valores dos elementos de fase constante, respectivamente, em altas (CPE_1) e baixas (CPE_2) frequências, de acordo com o ajuste do circuito elétrico equivalente.

filmes	CPE_1 / F	α_1	CPE_2 / F	α_2
A	$1,24 \times 10^{-8}$	0,77	$3,13 \times 10^{-9}$	0,89
AP	$9,76 \times 10^{-10}$	0,92	$6,97 \times 10^{-10}$	0,92
AG	$4,86 \times 10^{-8}$	0,93	$1,63 \times 10^{-9}$	0,82
APG	$1,95 \times 10^{-9}$	0,86	$2,03 \times 10^{-7}$	0,57

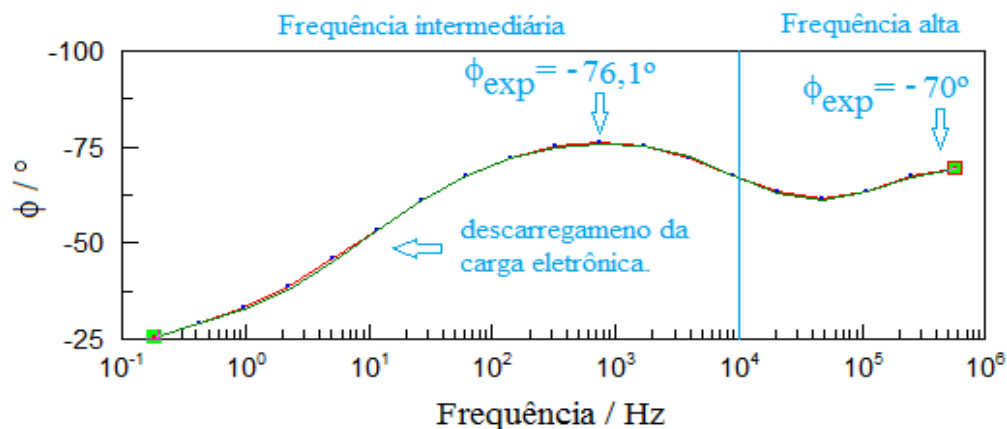
Fonte: Autoria própria.

5.4.1.1.1 Análise individual dos parâmetros elétricos, na região de menores frequências, para o circuito elétrico equivalente dos filmes poliméricos

5.4.1.1.1.1 Filme A

Provavelmente, a organização das cargas na dupla camada elétrica devido à presença dos íons poliméricos (Alg^-) com o Na^+ , localizados próximos à superfície do filme, armazenando carga eletrônica no início do intervalo de frequências intermediárias tenha gerado o elemento CPE_2 com valor de $3,13 \times 10^9 F$, mostrado na Tabela 9, seguido pelo descarregamento, Figura 61.

Figura 61- Ajuste escolhido para o gráfico de Bode do filme A.

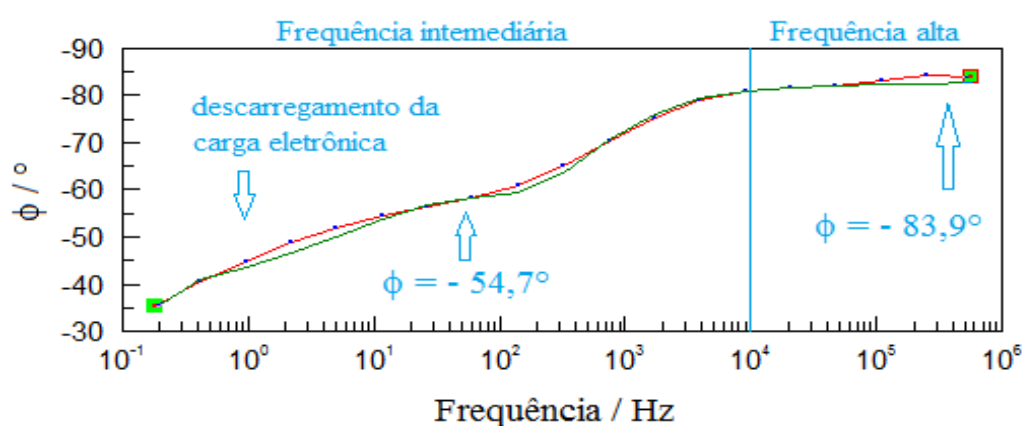


Fonte: Autoria própria.

5.4.1.1.1.2 Filme AP

Neste filme, o descarregamento da carga eletrônica começou a partir do início do intervalo de frequências intermediárias ($\geq 10^4$ Hz), Figura 62, apresentando o valor de elemento de fase CPE_2 igual a $6,97 \times 10^{-10} F$, Tabela 9, sem o efeito significativo da organização de cargas na interface.

Figura 62- Ajuste do circuito elétrico (Figura 60) para o diagrama do filme AP no formato de Bode.

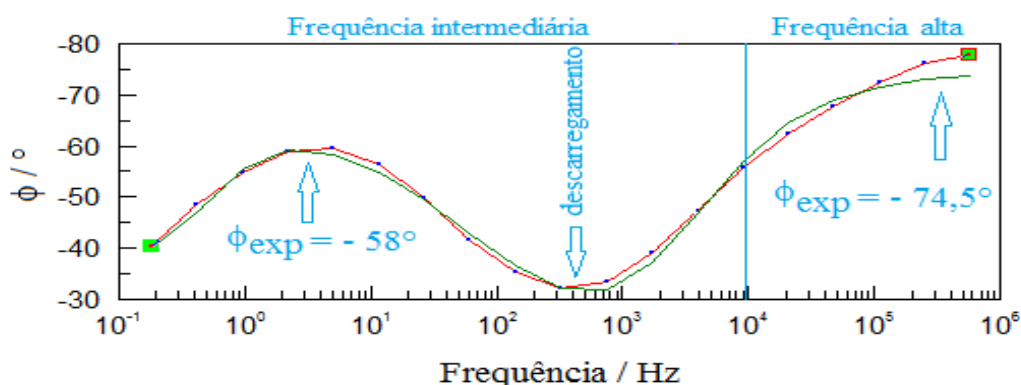


Fonte: Autoria própria.

5.4.1.1.3 Filme AG

No filme **AG**, em frequências intermediárias, o transporte de carga eletrônica ocorre com maior eficiência devido à presença do glicerol, com máximo de ângulo de fase em 58° , gerando CPE_2 igual a $1,63 \times 10^{-9} F$, Figura 63.

Figura 63- Ajuste do circuito elétrico (Figura 60) para o diagrama do filme AG no formato de Bode.



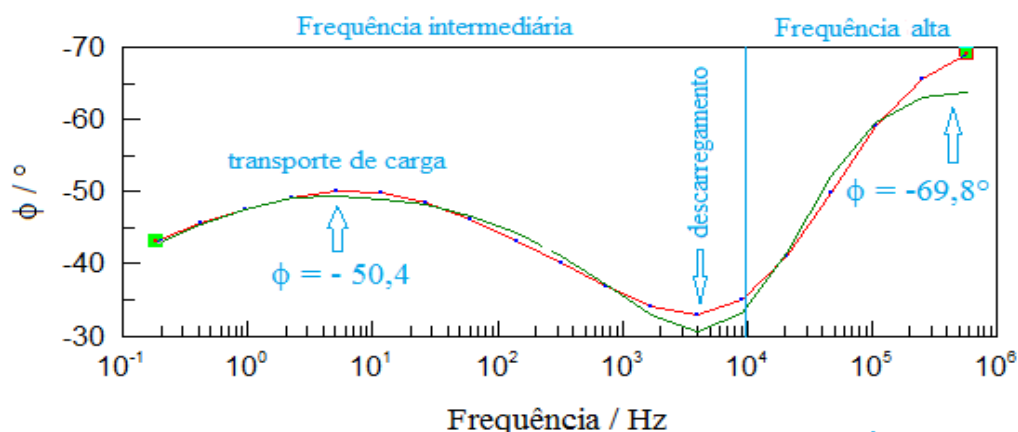
Fonte: Autoria própria.

5.4.1.1.4 Filme APG

Nesse filme, o descarregamento da carga eletrônica ocorreu na faixa de frequência de 10^6 a 10^4 Hz, iniciando o processo característico de transporte de massa indicado por $\alpha_2 = 0,5$, gerando $CPE_2 = 2,03 \times 10^{-7} F$, Figura 64.

A Tabela 9 apresenta os valores do elemento de fase constante (CPE_1) em altas frequências que foram encontrados de acordo com o circuito elétrico equivalente, Figura 60. Os valores encontrados estão coerentes com comportamento característico da dispersão da capacitância interfacial relacionada com a rugosidade da superfície do eletrodo para todos os filmes e, para o filme **AP**, o menor valor indica a relação que foi sugerida com a superfície do filme.

Figura 64- Ajuste do circuito elétrico (Figura 60) para o diagrama do filme APG no formato de Bode.



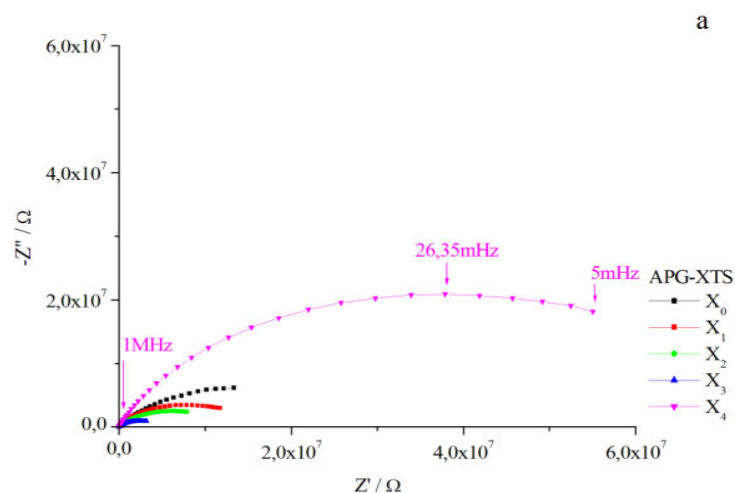
Fonte: Autoria própria.

Em frequências intermediárias, o maior valor do CPE_2 está relacionado com o filme **APG**, que apresentou comportamento característico de transferência de carga ($\alpha = 0,5$) indicado como uma característica da associação do PEG e glicerol na molécula do alginato que facilita o processo, aumentando a condutância do filme. Quando o PEG está associado ao alginato sem o glicerol, filme **AP**, esse comportamento não é favorecido.

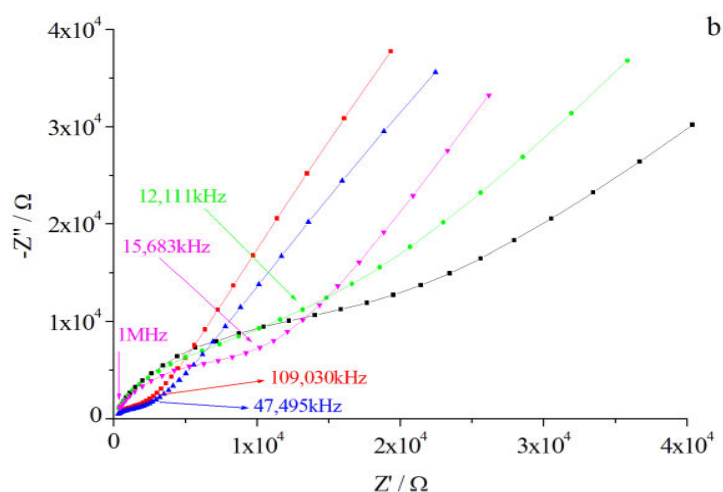
5.4.2 Filmes Poliméricos Com Tungstato de Sódio

Os diagramas de Nyquist, para os filmes poliméricos com tungstato de sódio, no intervalo de frequências de 5 mHz até 1 MHz, são apresentados na Figura 65. A tendência à formação do semicírculo em altas frequências foi visível na ampliação, Figura 65 (b), para todos os filmes analisados.

Figura 65- Diagrama de Nyquist dos filmes poliméricos com tungstato de sódio em várias concentrações a temperatura ambiente (a)
Ampliação do gráfico de Nyquist para valores de impedância em maiores frequências (b).



Fonte: Autoria própria.



Fonte: Autoria própria.

Todos os espectros de Nyquist dos filmes da base polimérica **APG**, com as alíquotas da solução do tungstato de sódio, apresentaram formação dos semicírculos em altas frequências. Os filmes com as alíquotas dos sais mostraram uma tendência para menores impedâncias com relação ao filme da base polimérica. A associação do NaAlg, PEG e glicerol, segundo a análise, contribui pra o melhoramento da condutância e, com a adição das alíquotas do sal este melhoramento ficou mais marcante.

A Tabela 10 mostra os valores da resistência do filme (R_f), resistência de polarização (R_p) e valores calculados para condutividade dos filmes APG-XTS, sugeridos pelo programa

do AUTOLAB. As resistências dos filmes aumentaram em uma ordem de grandeza quando comparadas com a base polimérica **APG**. Enquanto, a resistência de polarização, em média, permaneceu na mesma ordem de grandeza ($10^4 \Omega$). A condutividade das cargas aumentou, em média, três ordens de grandeza com o aumento da concentração dos íons Na^+ , devido à adição das alíquotas do tungstato de sódio na solução de formação do filme.

Tabela 10- Valores de resistência do filme, resistência de polarização e condutividade para os filmes APG-XTS baseados no programa do AUTOLAB.

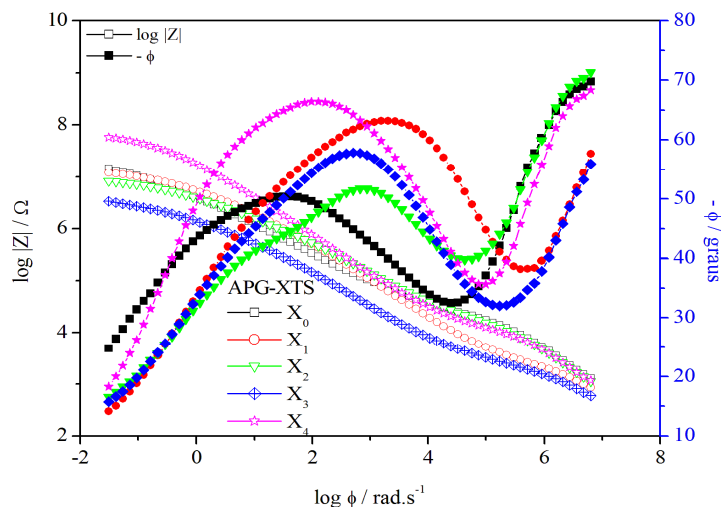
filmes	R_f / Ω	R_p / Ω	$\sigma / \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
APG	4,24	$2,64 \times 10^4$	$2,03 \times 10^{-7}$
APG-X₁TS	$1,54 \times 10^1$	$3,92 \times 10^3$	$1,85 \times 10^{-4}$
APG-X₂TS	$6,19 \times 10^1$	$1,62 \times 10^4$	$3,56 \times 10^{-5}$
APG-X₃TS	$1,40 \times 10^1$	$2,67 \times 10^3$	$9,01 \times 10^{-5}$
APG-X₄TS	$2,20 \times 10^1$	$1,68 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-4}$

Fonte: Autoria própria.

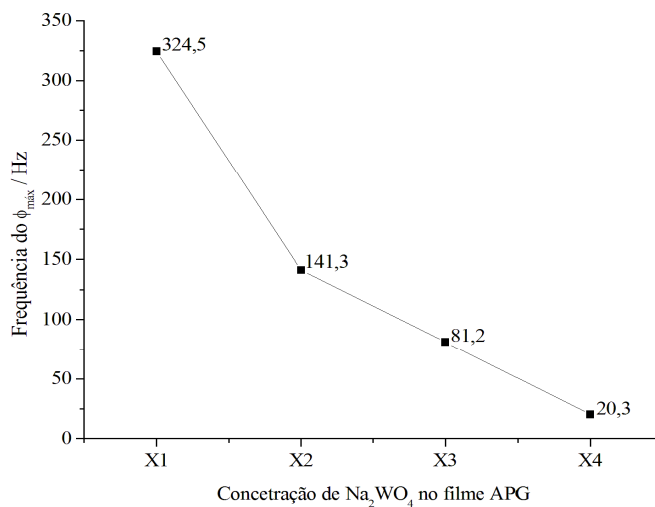
Na análise dos diagramas de Bode, Figura 66, o comportamento do elemento de fase constante (CPE_1), em altas frequências, dos compósitos poliméricos com Na_2WO_4 (APG-XTS) geraram os valores de ângulo de fase no intervalo de 56,0 a 71,4 °.

A adição do sal Na_2WO_4 à base polimérica **APG** ocasionou aumento na defasagem do ângulo de fase, devido à maior quantidade de carga iônica (íon Na^+) presente no compósito, acentuando o comportamento capacitivo. Os máximos de ângulo de fase foram desviados para menores frequências, em consequência da maior concentração de carga iônica para se organizar na molécula, devido ao aumento da concentração do sal, Figura 67. Este efeito gerou um comportamento semelhante a um capacitor, retardando o processo de descarga em baixas frequências, uma vez que, quanto menor a frequência maior o impedimento que o elemento capacitivo oferece ao fluxo de cargas.

Figura 66- Diagrama de Bode do filme APG puro e dos filmes APG com tungstato de sódio (APG-XTS).



Fonte: Autoria própria.

Figura 67- Gráfico de frequência do ângulo de fase máximo na região de baixas frequências, $\phi_{\text{máx}}$ (baixa frequência), em função da concentração de Na_2WO_4 no filme APG.

*Alíquotas da solução de tungstato de sódio (10^{-3} mol/L) inseridas na base polimérica APG:
 X_1 – 1mL, X_2 – 2mL, X_3 – 3mL e X_4 – 4mL.

**Valores de frequências obtidos dos dados experimentais.

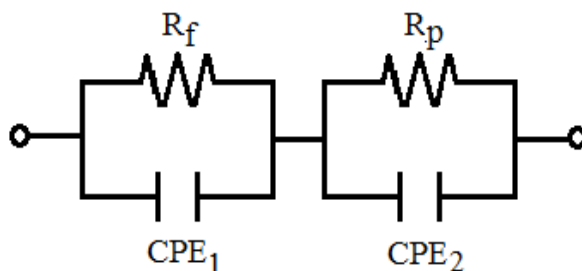
Fonte: Autoria própria.

5.4.2.1 Parâmetros de Impedância Eletroquímica Extraídos do Circuito Elétrico Equivalente Ajustado aos Diagramas de Bode dos Filmes Poliméricos Com Tungstato de Sódio (APG-XTS)

A Figura 68 mostra o circuito elétrico equivalente usado no ajuste dos dados experimentais, na representação de Bode, para explicar o comportamento dos filmes

poliméricos com a adição do Na_2WO_4 (APG-XTS) e, então, quantificar os parâmetros elétricos.

Figura 68- Circuito Elétrico Equivalente proposto para ajuste dos resultados de impedância para os filmes poliméricos com tungstato de sódio.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 11 apresenta os valores do elemento de fase constante (CPE_1), em altas frequências, obtidos a partir do ajuste com o circuito equivalente, Figura 68. Os valores encontrados estão coerentes com comportamento característico da dispersão da capacitância interfacial relacionada com a superfície do eletrodo, sendo que as oscilações aparentes podem ser influenciadas pela não homogeneidade do sistema.

Em frequências intermediárias, o CPE_2 reduziu uma ordem de grandeza com relação à base polimérica e o comportamento de armazenamento de cargas foi mais eficiente do que o seu transporte, enfatizado pela ausência do elemento de Warburg no circuito.

Tabela 11- Valores de capacitância, respectivamente, em altas (CPE_1) e baixas (CPE_2) frequências de acordo com o ajuste para os filmes APG-XTS.

filmes	CPE_1 / F	α_1	CPE_2 / F	α_2
APG	$1,95 \times 10^{-9}$	0,86	$2,03 \times 10^{-7}$	0,57
APG-X ₁ TS	$2,82 \times 10^{-9}$	0,85	$9,23 \times 10^{-8}$	0,69
APG-X ₂ TS	$6,55 \times 10^{-10}$	0,97	$7,58 \times 10^{-8}$	0,62
APG-X ₃ TS	$2,50 \times 10^{-8}$	0,72	$0,40 \times 10^{-8}$	0,64
APG-X ₄ TS	$3,50 \times 10^{-9}$	0,81	$4,52 \times 10^{-8}$	0,74

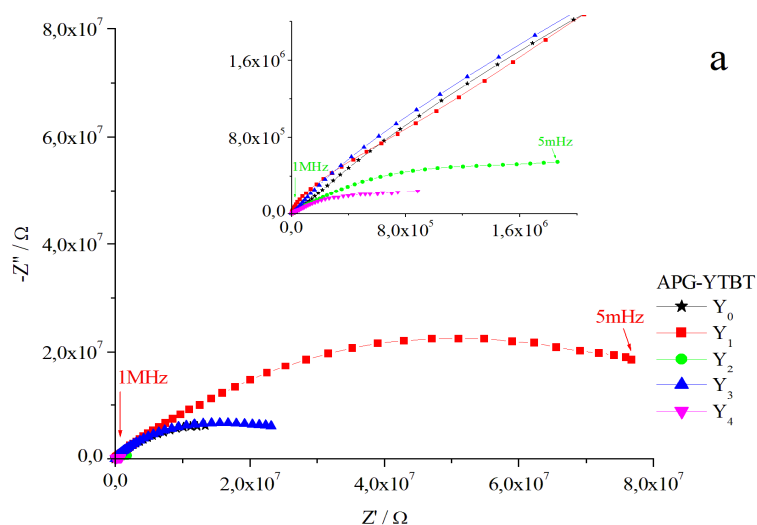
Fonte: Autoria própria.

5.4.3 Filmes Poliméricos Com Tetrabutóxido de Titânio

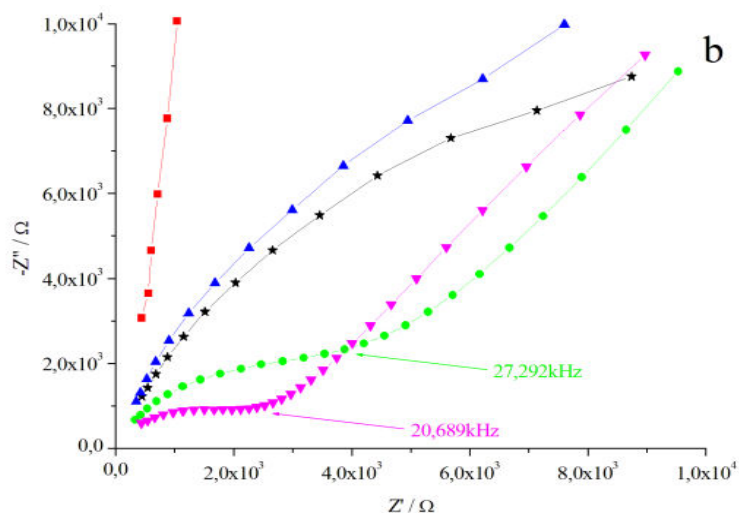
A Figura 69 mostra os diagramas de Nyquist, no intervalo de frequências de 5 mHz até 1 MHz, para os filmes poliméricos com tetrabutóxido de titânio. A tendência à formação de

um semicírculo mais comprimido na região de altas frequências foi visível apenas para duas concentrações do sal nos filmes analisados, Figura 69 (b). Esse efeito é devido ao comportamento menos capacitivo, em consequência, o ângulo de fase é menor em maiores frequências.

Figura 69- Diagrama de Nyquist dos filmes poliméricos com tetrabutóxido de titânio (APG-YTBT) em várias concentrações, a temperatura ambiente (a) Ampliação do gráfico de Nyquist para valores de impedância em maiores frequências (b).



Fonte: Autoria própria.



Fonte: Autoria própria.

Nem todos os espectros de Nyquist dos filmes da base polimérica **APG**, com as alíquotas de tetrabutóxido de titânio, apresentaram formação dos semicírculos em altas frequências, porém, há uma tendência para esse comportamento com a adição das alíquotas do sal, que tendem a apresentar menores impedâncias. A associação do sal de titânio com a base

polimérica de: NaAlg, PEG e glicerol, segundo a análise, diminuiu a impedância e contribui para o melhoramento da condutância e, esse comportamento foi característico para o transporte de carga através do filme.

A Tabela 12 mostra os valores da resistência do filme (R_f), resistência de polarização (R_p) e condutividade dos filmes APG-YTBT, sugeridos pelo programa do AUTOLAB. As resistências dos filmes aumentaram em uma ordem de grandeza quando comparadas com a base polimérica APG. Enquanto, a resistência de polarização aumentou, em média, uma ordem de grandeza ($10^5 \Omega$). A condutividade das cargas apresentou uma tendência a aumentar em duas ordens de grandeza, provavelmente, devido a presença do íon de titânio que possibilita o melhoramento de transporte de carga.

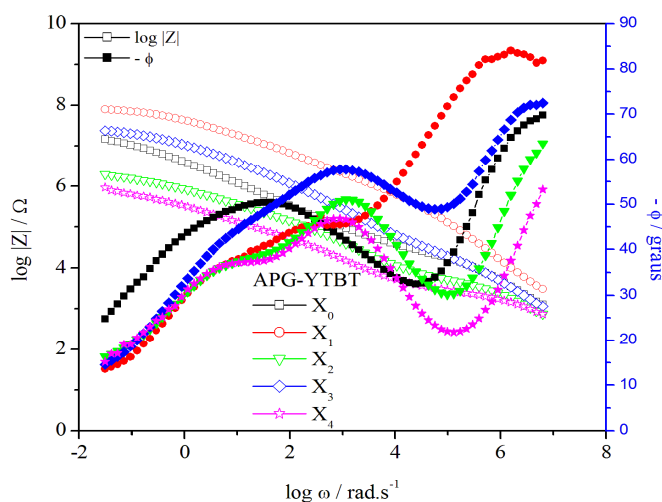
Tabela 12- Valores de resistência do filme, resistência de polarização e condutividade para os filmes APG-YTBT baseado no programa do AUTOLAB.

filmes	R_f / Ω	R_p / Ω	$\sigma / \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
APG	4,24	$2,64 \times 10^4$	$2,03 \times 10^{-7}$
APG-Y ₁ TBT	$2,13 \times 10^1$	$6,14 \times 10^5$	$9,63 \times 10^{-5}$
APG-Y ₂ TBT	$6,05 \times 10^1$	$5,13 \times 10^3$	$3,78 \times 10^{-5}$
APG-Y ₃ TBT	$2,12 \times 10^1$	$3,42 \times 10^4$	$1,15 \times 10^{-4}$
APG-Y ₄ TBT	$1,79 \times 10^1$	$2,80 \times 10^3$	$2,37 \times 10^{-4}$

Fonte: Autoria própria.

O comportamento do elemento de fase constante (CPE_1), em altas frequências, apresenta ângulos de fase de 53,2 a 84,1° nos diagramas de Bode, Figura 70, dos compósitos poliméricos APG-YTBT.

Figura 70- Diagrama de Bode dos filmes poliméricos com tetrabutóxido de titânio (APG-YTBT).



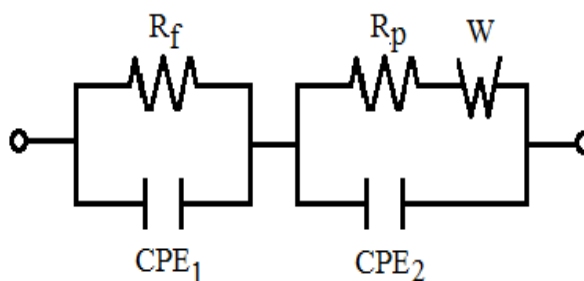
Fonte: Autoria própria.

O diagrama de Bode dos filmes, com a maior concentração do tetrabutóxido de titânio, apresentou dois processos de migração em diferentes regiões de frequências intermediárias. A primeira migração, em um ângulo de fase máximo de $46,8^\circ$ do sal e a segunda em um ângulo de fase igual a $37,2^\circ$ em frequências mais baixas. A primeira ocorre para o íon sódio (Na^{+1}) que se encontra associado à molécula do Alginato e migra em um tempo menor em relação ao íon titânio (Ti^{+4}). Provavelmente, devido à sua interação em uma região específica na molécula (oxigênio do carboxilato). A segunda migração está relacionada ao íon titânio que se desloca em um tempo menor.

5.4.3.1 Parâmetros de Impedância Eletroquímica Extraídos do Circuito Elétrico Equivalente Ajustado no Diagrama de Bode

A Figura 71 mostra o circuito elétrico equivalente usado na quantificação dos parâmetros elétricos dos filmes poliméricos com o sal ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$), para as medidas experimentais na representação de Bode.

Figura 71- Circuito Elétrico Equivalente proposto para ajuste dos resultados de impedância, obtidos para os filmes poliméricos com tetrabutóxido de titânio.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 13 apresenta os valores do elemento de fase constante (CPE_1) em altas frequências, que foram encontrados de acordo com o ajuste do circuito equivalente, Figura 71. Os valores encontrados estão coerentes com comportamento característico da dispersão da capacitância interfacial relacionada com a superfície do eletrodo, sendo que, as oscilações aparentes podem ser influenciadas pela não homogeneidade do sistema.

Em frequências intermediárias, o CPE_2 apresentou uma tendência à redução de valor em relação à base polimérica e uma melhor eficiência no transporte de carga.

Tabela 13- Valores de capacitância, respectivamente, em altas (CPE_1) e baixas (CPE_2) frequências de acordo com o ajuste para os filmes APG-YTBT.

filmes	CPE_1 / F	α_1	CPE_2 / F	α_2
APG	$1,95 \times 10^{-9}$	0,86	$2,03 \times 10^{-7}$	0,57
APG-Y ₁ TBT	$3,11 \times 10^{-10}$	0,90	$2,49 \times 10^{-10}$	
APG-Y ₂ TBT	$3,25 \times 10^{-8}$	0,68	$9,38 \times 10^{-9}$	
APG-Y ₃ TBT	$7,28 \times 10^{-9}$	0,75	$1,84 \times 10^{-9}$	
APG-Y ₄ TBT	$1,06 \times 10^{-7}$	0,60	$2,92 \times 10^{-8}$	

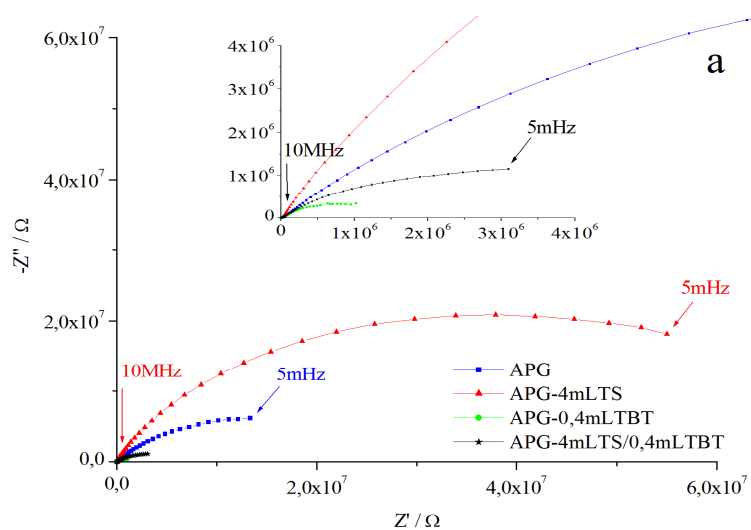
Fonte: Autoria própria.

5.4.4 Análise do Filme Polimérico APG Associado Com o Tungstato de Sódio e o Tetrabutóxido de Titânio

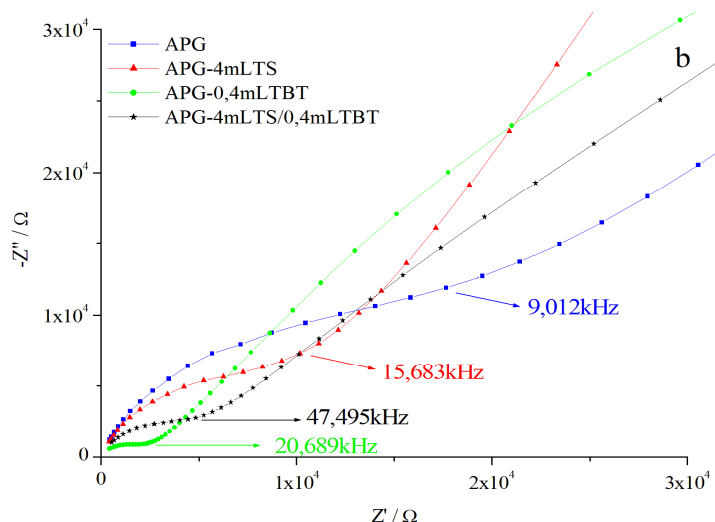
Na Figura 72 são apresentados os diagramas de Nyquist, no intervalo de frequências de 5 mHz até 1 MHz, para os filmes poliméricos com tungstato de sódio e tetrabutóxido de titânio e, também, com estes sais associados, todos na maior concentração dos sais usados. A tendência à formação do segundo semicírculo, em altas frequências, é observada na Figura 72 b.

Todos os espectros de Nyquist dos filmes da base polimérica **APG**, com as maiores alíquotas dos sais: tungstato de sódio e tetrabutóxido de titânio, separados e associados, apresentaram formação dos semicírculos em altas frequências. Os filmes com as alíquotas dos sais mostraram uma tendência para menores impedâncias com relação ao filme da base polimérica, sendo mais significativo para os filmes com o sal de titânio. A associação da base polimérica com o sal de tetrabutóxido de titânio contribui pra o melhoramento da condutância e, este melhoramento ficou mais marcante quando o tetrabutóxido de titânio está associado com tungstato de sódio no filme.

Figura 72- Diagrama de Nyquist dos filmes poliméricos com tungstato de sódio e tetrabutóxido de titânio, respectivamente, e com os sais associados, todos a temperatura ambiente (a). Ampliação do gráfico de Nyquist para valores de impedância em maiores frequências (b).



Fonte: Autoria própria.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 14 mostra os valores da resistência do filme (R_f), resistência de polarização (R_p) e condutividade do filme **APG-X₄TSY₄TBT** sugeridos pelo programa do AUTOLAB. A resistência do filme, com os sais associados, diminuiu uma ordem de grandeza quando comparada com as resistências dos filmes **APG-X₄TS** e **APG-Y₄TBT**. Observou-se que a resistência de polarização diminuiu de uma ordem de grandeza em relação a aquela do sistema polimérico **APG**. A condutividade das cargas para o filme **APG-X₄TSY₄TBT** aumentou em quatro ordens de grandeza em relação ao filme **APG**, sugerindo a contribuição do transporte dos íons dos sais associados.

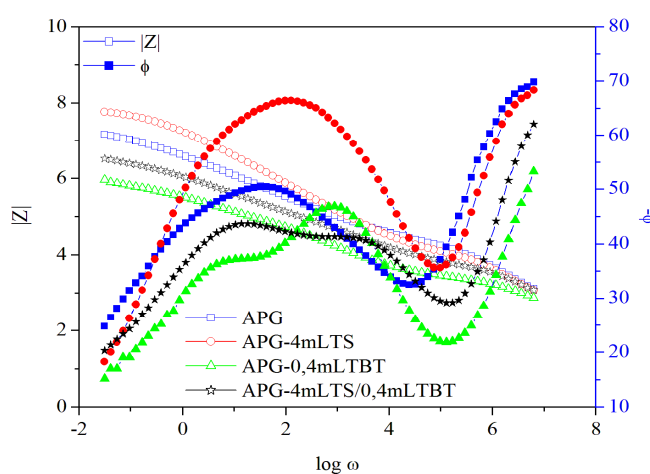
Tabela 14- Valores de resistência do filme, resistência de polarização e condutividade para os filmes APG-X₄TSY₄TBT baseado no programa do AUTOLAB.

filmes	R_f / Ω	R_p / Ω	$\sigma / \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
APG	4,24	$2,64 \times 10^4$	$2,03 \times 10^{-7}$
APG-X ₄ TS	$2,20 \times 10^1$	$1,68 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-4}$
APG-Y ₄ TBT	$1,79 \times 10^1$	$2,80 \times 10^3$	$2,37 \times 10^{-4}$
APG- X ₄ TS Y ₄ TBT	1,45	$6,56 \times 10^3$	$2,18 \times 10^{-3}$

Fonte: Autoria própria.

O diagrama de Bode dos filmes, com a maior concentração dos óxidos, tungstato de sódio e tetrabutóxido de titânio, apresentou dois processos de migração em diferentes regiões de frequências intermediárias, Figura 73. A primeira migração, em um ângulo de fase máximo de 41,3° e o segundo em um ângulo de fase igual a 43,6° em frequências mais baixas. A primeira ocorre para o íon sódio (Na^{+1}) que se encontra associado à molécula do Alginato e migra em um tempo menor em relação ao íon titânio (Ti^{+4}), provavelmente devido à sua interação em uma região específica na molécula (oxigênio do carboxilato). A segunda migração está relacionada ao íon titânio que se desloca em menores frequências por precisar de um tempo maior para migração, provavelmente, devido a valência do íon que possibilita a interação em diferentes regiões na cadeia polimérica dificultando a linearidade da cadeia.

Figura 73- Diagrama de Bode dos filmes poliméricos com tetrabutóxido de titânio e tungstato de sódio nas maiores concentrações (APG-X₄TSY₄TBT).

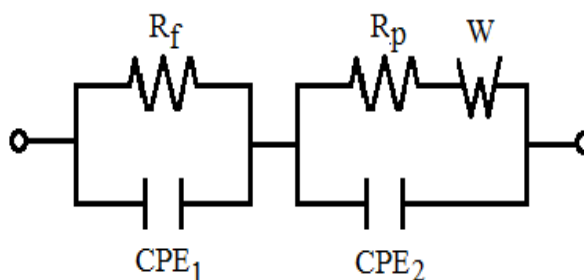


Fonte: Autoria própria.

5.4.4.1 Parâmetros de Impedância Eletroquímica Extraídos do Circuito Elétrico Equivalente Ajustado ao Diagrama de Bode

A Figura 74 mostra o circuito elétrico equivalente usado na quantificação dos parâmetros elétricos do filme APG-X₄TSY₄TBT na representação de Bode e, então, quantificar suas propriedades elétricas.

Figura 74- Circuito Elétrico Equivalente proposto para ajuste dos resultados de impedância, obtidos para os filmes poliméricos com tetrabutóxido de titânio.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 15 apresenta os valores do elemento de fase constante (CPE_1), em altas frequências, que foram encontrados de acordo com o ajuste do circuito equivalente, Figura 74. Os valores encontrados de CPE_1 estão coerentes com comportamento característico da dispersão da capacitância interfacial relacionada com a superfície do eletrodo, sendo que as oscilações aparentes podem ser influencia da não homogeneidade do sistema.

Em frequências intermediárias, o CPE_2 do filme APG-X₄TSY₄TBT apresentou uma tendência à redução do armazenamento de cargas e, portanto, melhor eficiência no transporte de carga em relação a todos os outros filmes.

Tabela 15- Valores de capacitâncias em altas (CPE_1) e baixas (CPE_2) frequências de acordo com o ajuste para os filmes.

filmes	CPE_1 / F	α_1	CPE_2 / F	α_2
APG	$1,95 \times 10^{-9}$	0,86	$2,03 \times 10^{-7}$	0,57
APG-X ₄ TS	$3,50 \times 10^{-9}$	0,81	$4,52 \times 10^{-8}$	0,74
APG-Y ₄ TBT	$1,06 \times 10^{-7}$	0,60	$2,92 \times 10^{-8}$	
APG- X ₄ TSY ₄ TBT	$7,05 \times 10^{-7}$	0,60	$1,48 \times 10^{-10}$	

Fonte: Autoria própria.

6 CONCLUSÕES

- ✓ A avaliação do grau de cristalinidade dos filmes por DRX comprovaram que o comportamento amorfo é predominante nos filmes poliméricos sem e com os sais.
- ✓ Os filmes poliméricos A, AG e APG são superficialmente mais homogêneos em relação aos filmes com os sais. O Na_2WO_4 estimulou a formação de filme com superfície irregular e formação de poros, assim como heterogeneidade na região observada. O tetrabutóxido de titânio favorece o surgimento de cristais com aglomerados com microestruturas granular, sendo sugerida a existência de poros, heterogeneidade e irregularidade superficial. O compósito polimérico com os dois sais associados, tungstato de sódio e tetrabutóxido de titânio, apresentou um aglomerado semelhante ao filme do compósito polimérico com tetrabutóxido de titânio, provavelmente, devido à distribuição das microestruturas e é notada a presença de microporos na superfície do filme.
- ✓ As interações físicas são comprovadas através dos espectros de ATR. As bandas características do alginato não são deslocadas e ocorre aumento da área das bandas e favorecimento de vibrações na presença do glicerol.
- ✓ Os filmes poliméricos, com glicerina em sua composição, tornaram-se mecanicamente mais estáveis e consequentemente, observou-se um aumento na flexibilidade dos filmes.
- ✓ A presença do plastificante glicerol no filme polimérico provoca uma diminuição das interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, além de aumentar o teor de umidade do filme devido ao alto caráter higroscópico, o que também contribui para redução das forças macromoleculares adjacentes, além de contribuir com maior número de grupos funcionais (-OH) do que poli(etileno glicol).
- ✓ Na EIE observou-se o comportamento capacitivo em altas frequências ($\geq 10^4$ Hz), para todos os filmes poliméricos estudados. Sendo este comportamento característico da existência do elemento de fase constante (CPE_1), devido à dispersão da capacitância interfacial relacionada com a rugosidade da superfície do eletrodo.
- ✓ A associação do glicerol e PEG no filme de NaAlg produz um comportamento característico de transporte de carga com uma condutividade na ordem de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

Quando o compósito está associado com o tungstato de sódio apresenta um comportamento de armazenamento de carga e, quando a associação é com o tetrabutóxido de titânio o transporte de carga é favorecido e, no filme com a mistura dos sais o valor da condutividade é na ordem de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. A associação dos sais aumenta a mobilidade iônica extrínseca do compósito e melhora em suas propriedades condutoras.

REFERÊNCIAS

- ANDRESEN, I. L., SKIPNES, O., SMIDSRØD, O., ØSTGAARD, K. AND HEMMER, P. C. Some biological functions of matrix components in benthic algae in relation to their chemistry and the composition of seawater. **ACS Symposium Series**, v. 48, p. 361-81, 1977.
Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1977-0048.ch024>. Acesso em: 11 maio 2009.
- AUTOLAB. Eco Chemie B. V. **manual modular electrochemical instruments**. Utrecht: Autolab, 2001.
- BEATRIZ, A., ARAÚJO, Y. J. K., LIMA, D. P. Glicerol: Um Breve Histórico E Aplicação Em Sínteses Estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.
Disponível em: <file:///D:/Downloads/24-RV10298.pdf>. Acesso em: 20 set. 2012.
- BOLSONI, A. T. **Caracterização e Estudos das Propriedades Catalíticas de Composto Formados por Óxidos de Tungstênio e Pentóxido de Vanádio**. 2011. 115 f. Tese (doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP, Ribeirão Preto, SP, Brasil, 2011.
Disponível em: www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde.../corrigida.pdf. Acesso em: 19 dez. 2012.
- BOCKRIS, J.O.M, **Modern Aspects of Electrochemistry**. Kluwer Academic Publishers, p. 201. 2002.
- BASICS of Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Gamry Instruments Copyright 2006** Rev. 3. Disponível em: <http://www.gamry.com/assets/...Notes/Basics-of-EIS.pdf>. Acesso em: 9 jun. 2009.
- BOURTOOM, T. Plasticizer effect on the properties of biodegradable blend film from rice starch-chitosan. **Songklanakarin Journal of Science Technology**. V. 30, p. 149-165, April 2008. Disponível em: <http://rdo.psu.ac.th/sjstweb/journal/30-Suppl-1/0125-3395-30-S1-149-156.pdf>. Acesso em: 11 maio 2009.
- BOURTOOM, T., M. S. CHINNAN. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. **LWT- Food Science and Technology**. V. 41, n. 9, p. 1633-1641, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002364380700357X>. Acesso em: 11 jun. 2010.
- BOURTOOM, T., CHINNAN, M. S., JANTAWAT, P., SANGUANDEEKUL, R. Recovery and characterization of proteins precipitated from surimi wash-water. **LWT- Food Science and Technology**. v. 42, n. 2, p. 599-605, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643808002193>. Acesso em: 11 jun. 2010.
- BATHE, S. R., PATIL, P. S. Electrochromic characteristics of fibrous reticulated WO₃ thin films prepared by pulsed spray pyrolysis technique. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 12, p. 1097-1101, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024807000980>. Acesso em: 19 jan. 2010.

BAJPAI, S.K., SHARMA, S. Investigation of Swelling/Degradation Behaviour of Alginate Beads Crosslinked With Ca^{2+} and Ba^{2+} ions. **Reactive and Functional Polymers**. v. 59, n. 2, p.129-140, 2004. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514804000161>. Acesso em: 19 dez. 2011.

CLEARFIELD, A. **Introduction to diffraction**. EM: CLEARFIELD, A.; REINBENSPIES, J. H.; BHUVANESH, N. **Principles and Applications Powder Diffraction**. Chichester: John Wiley & Sons LTD, p. 73-121, 2008. Disponível em:

<http://searchworks.stanford.edu/view/8934043>. Acesso em: 10 maio 2012.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Ed. Artliber, 2004.

CHAN, L.W., JIN, Y., HENG, P.W.S. Cross-Linking Mechanisms of Calcium and Zinc in Production of Alginate Microspheres. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 242, p.255-258, 2002. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12176258>. Acesso em: 10 maio 2012.

COTTRELL, I. W., BAIRD, J. K. Gums. In: KIRK, R. E., OTHMER, D. F. **Encyclopedia of chemical technology**. New York: John Wiley, v. 12, p. 45-66, 1980.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Production, properties and uses of alginates. In: **Production and utilization of products from commercial seaweeds**. Roma, 1987. Cap. 22. Edited by Dennis J. McHunh.

Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/x5822e/x5822e00.htm>. Acesso em: 10 maio 2012.

CHEN, Y., STATHATOS, E., DIONYSIOU, D. D. Sol-gel modified TiO_2 films for high performance dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 203, p. 192-198, 2009. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603009000525>. Acesso em: 10 maio 2012.

CALLAM, C. S., SINGER, S. J., LOWARY, T. L., HADAD, C. M. Computational analysis of the potential energy surfaces of glycerol in the gas and aqueous phases: effects of level of theory, basis set, and solvation on strongly intramolecularly hydrogen-bonded systems.

Journal of the American Chemical Society. v. 123, 11743, 2001. Disponível em:

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja011785r>. Acesso em: 10 maio 2012.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO_2 . **Cerâmica**, n. 52, p. 255-259, 2006.

Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v52n324/06.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2012.

CORCORAN, D. J. D., TUNSTALL, D. P., IRVINE, J. S. Hydrogen titanates as potential proton conducting fuel cell electrolytes. **Solid State Ionics**. v. 136-137, p. 297 – 303, 2000.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273800004070>.

Acesso em: 10 maio 2012.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPURCRS, 2007. Disponível em: <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>. Acesso em: 10 maio 2012.

DAMOS, F.S., MENDES, R.K., KUBOTA, L.T. Aplicação de QCM, EIS e SPR na investigação de Superfícies e Interfaces para o Desenvolvimento de (Bio)Sensores. **Química Nova**. v. 27, p. 970 - 979, 2004. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000600023. Acesso em: 04 maio 2009.

DE PAOLI, M. -A., SILVA, G. G., LEMES, N. H. T., POLO DA FONSECA, C. M. N. Solid State Polymeric Electrolytes Based On Poly(Epichlorohydrin). **Solid State Ionics**. v. 93, p. 105-116, 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273896004936>. Acesso em: 04 maio 2009.

DE PAOLI, M. A.; WOLFENSON, A. E.; TORRESI, R. M.; BONAGAMBA, T. J.; PANEPUCCI, H. Nmr and conductivity studies of ethylene oxide-epichloridrine copolymer doped with LiClO₄. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**. v. 101, n. 18, p. 3469 – 3473, 1997. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp961926p>. Acesso em: 01 abr. 2010.

Deepa, M.; Kar, M.; Sing, D. P.; Srivastava, A. K.; Ahmad, S. Influence of polyethylene glycol template on microstructure and electrochromic properties of tungsten oxide. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**. v. 92, p. 170-178, 2008. Disponível em: http://etds.lib.tku.edu.tw/etdservice/view_metadata?etdun=U0002-2507201210294700. Acesso em: 01 abr. 2010.

DRAGET, K. I., SMIDSRØD, O., SKJÅK-BRÆK, G. Alginates from Algae. **Biopolymers Online**, 2005. DOI: 10.1002/3527600035.bpol6008.

DEJERDj, I.; TONEJ C. Structural investigation of nanocrystalline TiO₂ samples. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 413, p. 159-174, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWY-4GY8901-3/2/183eb92ab1c9b43f98f3c161215042b1>. Acesso em: 04 maio 2009.

De MARIA, R. P. M. **Obtenção e Caracterização Físico-Química do Sistema Compósito PEG-TiO₂**. 2011. 84f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2011.

FAN, L.; Du, Y.; HUANG, R.; WANG, Q.; WANG, X.; ZHANG, L. Preparation and characterization of alginate/gelatin blend fibers. **Journal of applied polymer science**. v. 96, p. 1625-1629, 2005. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.21610/full>. Acesso em: 01 abr. 2010.

GREENWOOD, A., EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. 2. ed., Boston: Oxford, 1997.

GIROTTI, E. M.; De Paoli, M-A. Transporte de Massa em Polímeros Intrinsecamente Condutores. Importância, Técnicas e Modelos Teóricos. **Química nova**, v. 22, n. 3, 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v22n3/1089.pdf>. Acesso em: 04 maio 2009.

GONG, X. Q., SELLONI, A. First-principles study of the structures and energetics of stoichiometric brookite TiO₂ surfaces, **Physical Review B**, v. 76, p. 235307, 2007. Disponível em: <http://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.76.235307>. Acesso em: 01 abr. de 2010.

GORIN, P.A.J. SPENCER, J.F.T. EXOCELLULAR ALGINIC ACID FROM AZOTOBACTER VINELANDII. **Canadian Journal of Chemistry**, 44, 1966. Disponível em: <http://www.nrcresearchpress.com/doi/pdf/10.1139/v66-147>. Acesso em: 01 abr. 2010.

GOLDSTEIN, J. I., NEWBURY, D.E., ECHLIN, P., JOY, D.C., ROMIG Jr., A.D., LYMAN, L.E., FIORI, C., LIFSHIN, E..Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. **A Textbook for Biologist, Materials Scientists and Geologists**. Plenum Press. New York. 1992.

HARRICK, N.J., **Internal reflection spectroscopy**. 3 ed. Harrick Scientific Corporation. New York, 1987.

HAUG, A. **Composition and Properties of Alginates**, thesis, Norwegian Institute of Technology, Trondheim, 1964.

HE, D.; LIN, F. Preparation and photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanocrystalinities with high thermal stability. **Materials Letters**. v. 61, p. 3385-3387, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X06013905>. Acesso em: 27 jan. 2010.

IWAKI, Y. O. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de alginato de sódio**, 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais. Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, 2010.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. de A. Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/217423281/Materiais-o>. Acesso em: 27 jan. 2010.

KAWAGUTI, H. Y., SATO, H. H. Produção de isomaltulose, um substituto da sacarose, utilizando glicosiltransferase microbiana. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 134-143, 2008. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000100025. Acesso em: 27 jan. 2010.

KRASOVEC, U. O., TOPIC, M., GEORG, A., DRAZIC, G. Preparation and Characterisation of Nano-Structured WO₃-TiO₂ Layers for Photoelectrochromic Devices. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 36, p. 45–52, 2005.

Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10971-005-4794-3#page-1>.

Acesso em: Acesso em: 03 abr. 2010.

LIVAGE, J., GUZMAN, G. Aqueous Precursors for Electrochromic Tungsten Oxide Hydrates. **Solid State Ionics**, v. 84, p. 205-211, 1996. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273896000185>. Acesso em: 17 mar. 2010.

LISBOA, M. S. **Obtenção e Caracterização do Sistema Compósito Alginato de Sódio-Dióxido de Titânio em Forma de Pó e de Membrana**. 2011. 173f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2011.

LISBOA, M. S. **Síntese Sol-Gel e caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do TiO₂ dopado com Na₂MoO₄ e CaO**. 2005. 54 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

LASTA, M. S. D. **Ingeniera Química**. New York / London: Academic Press, 2002.

LI-MING, D., JING, S., YUN-QING, L., CHENG-ZONG, Y., HUAXUE XUEBAO. V. 55, p. 254, 1997. (**chemical Abstracts** n. 126, 238940).

LINKER, A. JONES, R.S. **A New Polysaccharide Resembling Alginic Acid Isolated from Pseudomonads**. *Journal of Biological Chemistry*. v. 241, p. 3845-3851, 1966. Disponível em: <http://www.jbc.org/content/241/16/3845.full.pdf>. Acesso em: 01 abr. 2010.

LUCAS, C. M. **Estudo das propriedades elétricas de filmes finos de alginato de sódio dopados com Ca²⁺, Mn²⁺, Al³⁺ e Cr³⁺**. 2007. 54 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2007.

LIMA, A. M. F. **Estudo de propriedades físico-químicas de alginato de sódio, pectina e blendas em solução e no estado sólido com aplicação em sistema de liberação de fármacos**. 2006. 182f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, SC, Brasil, 2006.

LI, X.; XIONG, Y.; ZOU, L.; WANG, M.; XIE, Y. Polymer-induced generation of anatase TiO₂ hollow nanostructures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, p. 641-646, 2008. Disponível em: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=20374875>. Acesso em: 17 mar. 2010.

LI, W.; BAI, Y.; LIU, C.; YANG, Z.; FENG, X.; LU, X.; LAAK, N. K. V.; CHAN, K-Y. Highly thermal stable and highly crystalline anatase TiO₂ for photocatalysis. **Environmental Science & Technology**. v. 43, p. 5423-5428, 2009. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es8037005>. Acesso em: Acesso em: 27 jan. 2010.

MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. **Impedance Spectroscopy theory, experiment, and applications**. 2. ed. A John Wiley & Sons, Canadá, 2005.

MORSIA, R. M. M.; BASHA, M. A. F. "Effect of heat-treatment on the electrical and dielectric properties of a TiO₂-containing lithia-calcia-silica glass and glass ceramics", **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 3, p. 1233–1239, 2011. Disponível em: <http://scholar.cu.edu.eg/?q=mafbasha/publications/effect-heat-treatment-electrical-and-dielectric-properties-tio2-containing-lit>. Acesso em: 04 maio 2009.

MACIEL, B. P.; NOGUEIRA, A. F.; YOSHIDA, I. V. P. Filmes de Eletrólito Polimérico Híbrido Orgânico-Siloxano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, 2006. Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu – PR: CBECIMat, 2006. p. 9672-9683. Disponível em: <http://www.researchgate.net/publication/242249051>. Acesso em: 10 fev. 2012.

MCHUGH, D. J. **Production and utilization of products from commercial seaweeds**. FAO Fish.Tech. Pap. Cap. 2. Australian, 1987. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/x5822e/x5822e04.htm#>. Acesso em: 10 maio 2010.

NASCIMENTO, M. L. F. **Condutividade elétrica de vidros de boratos, silicatos e silico-sulfatos de íons alcalinos**. Dissertação de mestrado, USP, São Paulo, SP. 2000.

NUNES, E.D.; CAVALCANTE, L.S.; SANTOS, M.R.M.C.; ALCÂNTARA, A.F.P.. **Caracterização Estrutural De Pigmentos Cerâmicos De Tungstato De Cobalto**. ABQ - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, 53., 2013, Rio de Janeiro. ISBN: 978-85-85905-06-4 <http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/2/2673-16872.html>. Acesso em: 23 ago. 2012.

ORAZEM, M.E.; TRIBOLLE, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. John Wiley & Sons, 2008. Disponível em: <http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>. Acesso em: 06 ago. 2010.

PIELICHOWSKI, K.; FLEJTUCH, K. Differential Scanning Calorimetry studies on Poly(Ethylene Glycol) with Different Molecular Weights for thermal Energy Storage Materials. **Polymers Advanced Technologies**, n. 13, p. 690-696, 2002. Disponível em: <http://www.researchgate.net/publication/229908716>. Acesso em: 10 maio 2010.

NETO, J., CUNHA, H., NETO, J., FERREIRA, G. Impedance spectroscopy analysis in a complex system: Sodium dodecyl sulfate solutions. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v.38, p.191-195, 2006. Disponível: http://www.researchgate.net/publication/226519378_Impedance_spectroscopy_analysis_in_a_complex_system_Sodium_dodecyl_sulfate_solutions. Acesso em: 06 ago. 2010.

Imao, T., Horiuchi, T., Noma, N., Ito, S. Preparation of New Photosensitive TiO₂ Gel Films Using Chemical Additives Including Nitrogen And Their Patterning. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v.38, p.197-202, 2006. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10971-006-7286-1#page-1>. Acesso em: 17 maio 2010.

PHILLIPS, G.O. WILLIAMS, P.A. **Hanbook of Hydrocolloids**. 2 .ed., 2009. (Capitulo 29 - DRAGET, K. I. **Alginate**. Norwegian University of Science and Technology, Norway.).

PENDZING, P.; DIETERICH, W.; KNOEDLER, D.; NTZAN, A.; OLENDER, R. Charged Particle Dynamics In Disordered Systems: Monte Carlo Simulations Of Glassy And Polymeric Electrolytes. **Materials Science Forum**. 223, 61, 1996. Disponível em: <http://www.scientific.net/MSF.223-224.61>. Acesso em: 27 jan. 2010.

PADMANABHAN, S. C.; PILLAI, S. C.; COLREAVY, J.; BALAKRISHNAN, S.; Mc GORMACK, P. E.; PEROVA, T. S. GUNKO, Y.; HINDER, S. J.; KELLY, J. M. A simple sol-gel processing for the development of high-temperature stable photoactive anatase titania. **Chem. Mater**. v. 19, p. 4474-4481, 2007. Disponível em: <http://arrow.dit.ie/cgi/viewcontent.cgi?article=1036&context=scschcpsart>. Acesso em: 5 out. 2010.

Programa DRX PCPDFWIN, arquivo FWHM.

RHIM, J.W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. **Lebensm. Wiss. U. Technol**. 37, p.323-330, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643803001877>. Acesso em: 8 jun. 2010.

REMUÑÁN-LÓPEZ, C., BODMEIER, R. Mechanical, Water Uptake and Permeability Properties of Crosslinked Chitosan Glutamate and Alginate Films. **Journal of Controlled Release**. v.44, p.215-225, 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168365996015258>. Acesso em: 10 maio 2012.

SINGH, T. J.; BHAT, S. V. Morphology and conductivity studies of a new solid polymer electrolyte: (PEG)_xLiClO₄. **Bulletin of Materials Science**. v. 26, n. 7, 2003. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02706768#page-1>. Acesso em: 01 abr. 2010.

SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Chitosan–sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. **European Polymer Journal**. 41, 1859-1866, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430570500087X>. Acesso em: 4 nov. 2010.

STANFORD, E.C.C., 1881 British patent nº142. **Hanbook of Hydrocolloids**, 2 Ed., G.O. Phillips and P.A. Williams, 2009.

SHAH, M. S. A. S.; NAG, M.; KALAGARA, T.; SINGH, S.; MANORAMA, S. V. Silver on PEG-PU-TiO₂ Polymer Nanocomposite Films: An Excellent System for Antibacterial Applications. **Chemistry of Materials**. v. 20, n. 7, p. 2455-2460, 2008. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cm7033867>. Acesso em: 4 nov. 2010.

- SABATAITYTE, J.; OJA, I.; LENZMANN, F.; VOLOBUJEVA, O.; KRUNKS, M. Characterization of nanoporous TiO₂ films prepared by sol-gel method. **Comptes Rendus Chimie**, n. 9, p. 708-712, 2006. Disponível em: http://www.researchgate.net/publication/244365046_Characterization_of_nanoporous_TiO_2_films_prepared_by_solgel_method. Acesso em: 10 jun. 2012.
- SINGH, T. J.; BHAT, S. V. Morphology and conductivity studies of a new solid polymer electrolyte: (PEG)_xLiClO₄. **Bulletin of Materials Science**. v. 26, n. 7, 2003. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007%2F978-94-007-0676-8#page-1>. Acesso em: 6 maio 2011.
- SUN, W.; ZHANG, S.; LIU, Z.; WANG, C.; MAO, Z. Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG modified TiO₂ photocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 33, p. 1112-1117, 2008. Johnson B.W. et. al., 1993. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908000128>. Acesso em: 14 out. 2010.
- SANTOS, M. R. C.; SOUZA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; BUENO, P. R.; BACELAR, W. K.; ORLANDI, M. O.; BARRADO, C. M.; GOMES, J. W.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Cerâmicas eletrônicas a base de SnO₂ e TiO₂. **Associação Brasileira de Cerâmica**. v. 47, p. 136-143, 2001. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=s0366-69132001000300002&script=sci_arttext. Acesso em: 10 maio 2012.
- SANTACRUZ, I.; GUTIÉRREZ, C. A.; NIETO, M. I.; MORENO, R. Fast consolidation in aqueous tape casting through alginate gelation. **Materials Research Bulletin**. 37, 671-682, 2007. Disponível em: [http://www.readcube.com/articles/10.1002%2F1527-2648\(200111\)3%3A11%3C906%3A%3AAID-ADEM906%3E3.0.CO%3B2-C?r3_referer=wol&tracking_action=preview_click&show_checkout=1](http://www.readcube.com/articles/10.1002%2F1527-2648(200111)3%3A11%3C906%3A%3AAID-ADEM906%3E3.0.CO%3B2-C?r3_referer=wol&tracking_action=preview_click&show_checkout=1). Acesso em: 30 ago. 2010.
- SIKORSKI P, MO F, SKJÅK-BRÆK G, STOKKE BT. Evidence for egg-box-compatible interactions in calcium-alginate gels from fiber X-ray diffraction. **Biomacromolecules**, 2007. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bm0701503>. Acesso em: 1 jul. 2010.
- TIAN, J.; CHEN, L.; DAÍ, J.; WANG, X.; YIN, Y.; WU, P. Preparation and characterization of TiO₂, ZnO, and TiO₂/ZnO nanofilms via sol-gel process. **Ceramics International**. v. 35, p. 2261-2270, 2009. Disponível em: <http://connection.ebscohost.com/c/articles/95401316/preparation-characterization-photocatalytic-activity-tio2-zno-nanocomposites>. Acesso em: 1 set. 2010.
- TATSUMA, T.; SAITOH, S.; OHKO, Y.; FUJISHIMA, A. TiO₂-WO₃ Photoelectrochemical Anticorrosion System with an Energy Storage Ability. **Chemistry of Materials**. v. 13, p.2838-2842, 2001. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm010024k>. Acesso em: 15 out. 2010.

VINCENT, C. A. **Process in Solid State Chemistry** 1987, 17, 145.

Disponível em: <http://www.newswise.com/articles/solid-state-chemistry>. Acesso em: 16 set. 2010.

VRANDECIC, N. S.; ERCEG, M.; JAKIC, M.; KLARIC, I. Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight. **Thermochimica Acta**, n. 498, p. 71-80, 2010. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603109003621>. Acesso em: 10 maio 2012.

VALERO, L. M. S. **Elaboração e caracterização de filmes a base de alginato de sódio, reticulados com íons bário (Ba^{2+}), estrôncio (Sr^{2+}) ou alumínio (Al^{3+}).** 2011. 103f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, SP, Brasil, 2011.

Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000789414>. Acesso em: 05 maio 2012.

WOLYNEE, S. **Técnicas Eletroquímicas Em Corrosão**. São Paulo: Ed da Universidade de São Paulo, 2003.

WATANABE, T.; HAYASHI, H.; H. Low temperature preparation of dye sensitized solar cells through crystal growth of anatase titania in aqueous solutions. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 90, p. 640-648, 2006. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024805002394>. Acesso em: 01 abr. 2010.

YUAN, M.; DENG, X. Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol)-block-poly(amino acid) copolymer. **European Polymer Journal**. v. 37, p.1907-1912, 2001.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305701000428>. Acesso em: 16 set. 2010.

YAKOVKIN, I. N.; GUTOWSKI, M. Driving force for the $WO_3(0\ 0\ 1)$ surface relaxation. **Surface Science**. v.601, p.1481-1488, 2007. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602807000039>. Acesso em: 28 maio 2012.

ZHENG, H. Interaction mechanism in sol-gel transition of alginate solutions by addition of divalent cations. **Carbohydrate research**. v.302, p.97-101, 1997. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621597001146>. Acesso em: 23 nov. 2010.

APÊNDICE A- Picos de difração de raios X em 2θ referentes aos planos de difração da estrutura do $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Valores Experimentais		Ref. Cartão n° 13-0431			
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Parametro de Cella: a=10,60; b=13,84; c=8,455			
Pico n°	Âng. 2θ (graus)	Âng. 2θ (graus)	h	k	l
1					
2	6,265				
3	12,820	12,800	0	2	0
4	15,136	14,801	1	1	1
5	16,951	16,745	2	0	0
6	18,737	18,546	1	2	1
7	21,167	21,084	2	2	0
8	23,568	23,452	1	3	1
9	24,826	24,639	0	2	2
10	25,793	25,725	0	4	0
11	27,169	26,921	2	0	2
12	28,223	28,098	3	1	1
13	29,218	29,071	1	4	1
14	29,833	29,877	1	3	2
15	31,033	30,827	2	4	0
16	33,639	33,612	3	3	1
17	34,458	34,451	4	1	0
18	36,508	36,540	2	5	0
19	37,884	37,537	2	4	2
20	39,084	39,096	4	3	0
21	41,719	41,362	1	6	1
22	42,919	42,906	4	4	0
23	44,734	44,644	0	6	2
24	45,730	45,471	1	6	2
25	47,955	47,993	1	7	1
26	49,155	49,068	2	7	0
27	53,195	52,942	3	5	3
28	55,01	54,720	1	8	1
29	56,035	55,803	5	2	3
30	58,026	57,871	5	3	3
31	59,431	59,216	0	6	4
32	60,222	60,237	5	6	1
33	63,266	63,488	6	2	3
34	63,852	64,075	4	8	0
35	64,877	64,423	5	5	3

Valores Experimentais		Ref. Cartão n° 13-0431			
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Parametro de Cella: a=10,60; b=13,84; c=8,455			
Pico n°	Âng. 2θ (graus)	Âng. 2θ (graus)	h	k	l
36	67,687				
37	69,502				
38	70,293				
39	71,903				
40	74,538				
41	77,553				
42	82,179				
43	85,399				
44	89,235				
45	93,07				
46	98,896				
47	102,321				
48	103,931				
49	108,762				
50	110,782				
51	111,982				
52	113,388				
53	115,818				
54	118,862				

Fonte: Valores Experimentais e dados do programa DRX PCPDFWIN, arquivo FWHM.

APÊNDICE B- Gráficos de EDS das regiões de análise pontual.

1 Regiões De Análise Pontual Por EDS No Tungstato De Sódio Em Pó. A Imagem Foi Feita Com Ampliação De 1.000x Em Um Campo De 15kV.

Gráfico 1. Espectro 1 do EDS pontual do pó de Na_2WO_4 .

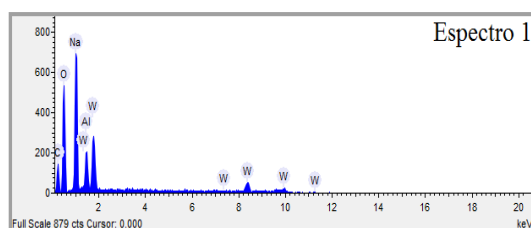


Tabela 16. Percentual de peso e atômico dos elementos presentes na região espectro 1, figura 32

Elemento	Peso%	Atômico%
Carbono	18,311	29,503
Oxigênio	41,000	49,592
Sódio	19,158	16,126
Alumínio	4,107	2,945
Tungstênio	17,424	1,834

Gráfico 2. Espectro 2 do EDS pontual do pó de Na_2WO_4 .

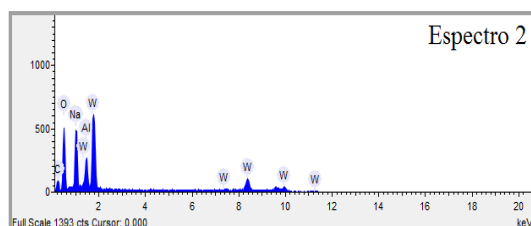


Tabela 17. Percentual de peso e atômico dos elementos presentes na região espectro 2, figura 32

Elemento	Peso%	Atômico%
Carbono	10,900	22,344
Oxigênio	36,462	56,116
Sódio	11,956	12,805
Alumínio	4,220	3,851
Tungstênio	36,461	4,883

2 Regiões De Análise Pontual Por EDS No Filme AG. A Imagem Foi Feita Com Ampliação De 2.000x Em Um Campo De 15kV.

Gráfico 3. EDS pontual do Espectro 1 do Filme AG.

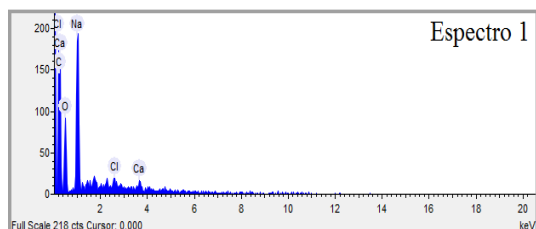


Tabela 18. Percentual de peso e atômico dos elementos presentes na região espectro 1.

Elemento	peso %	Atômico %
Carbono	46,743	57,239
Oxigênio	33,410	30,714
Sódio	17,269	11,048
Cloro	1,122	0,466
Cálcio	1,456	0,534

Gráfico 4. EDS pontual do Espectro 2 do Filme AG.

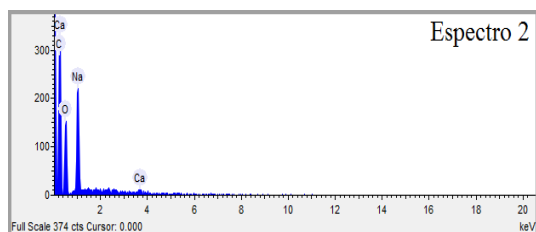


Tabela 19. Percentual de peso e atômico dos elementos presentes na região espectro 2.

Elemento	peso %	Atômico %
Carbono	53,872	62,991
Oxigênio	33,736	29,615
Sódio	11,716	7,157
Cálcio	0,676	0,237

APÊNDICE C- Gráficos de EDS das áreas de análise dos filmes APG/XTS, APG/YTBT e APG/X₄TSY₄TBT.

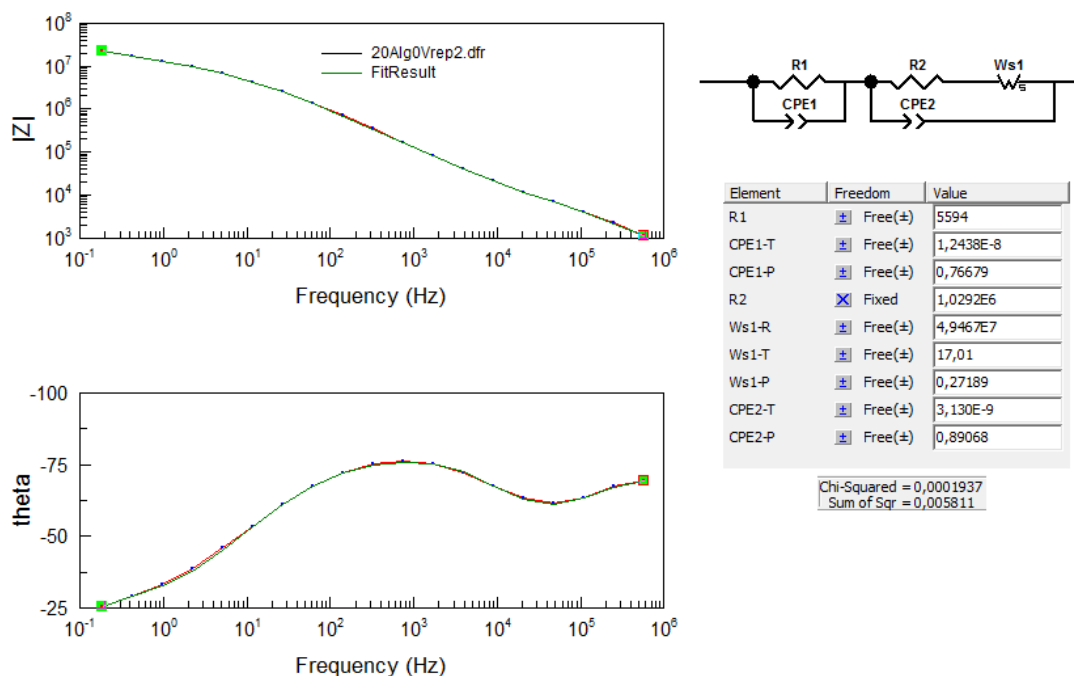
Elemento	Peso %			
	1mL TS	2mL TS	3mL TS	4mL TS
Carbono	40,844	44,696	39,916	42,225
Oxigênio	46,211	44,248	46,474	47,035
Sódio	11,689	10,021	11,637	9,136
Tungstênio	0,311	0,237	0,871	1,105
W/Na	0,027	0,024	0,075	0,121
Na/W	37,585	42,283	13,361	8,268

Elemento	Peso %			
	0,1mL TBT	0,2mL TBT	0,3mL TBT	0,4mL TBT
Carbono	42,180	31,263	38,933	40,687
Oxigênio	47,838	45,819	50,134	47,153
Sódio	9,776	5,733	9,704	10,480
Titânio	0,207	17,184	1,229	0,834
Ti/Na	0,021	2,997	0,127	0,080
Na/Ti	47,227	0,334	7,896	12,566

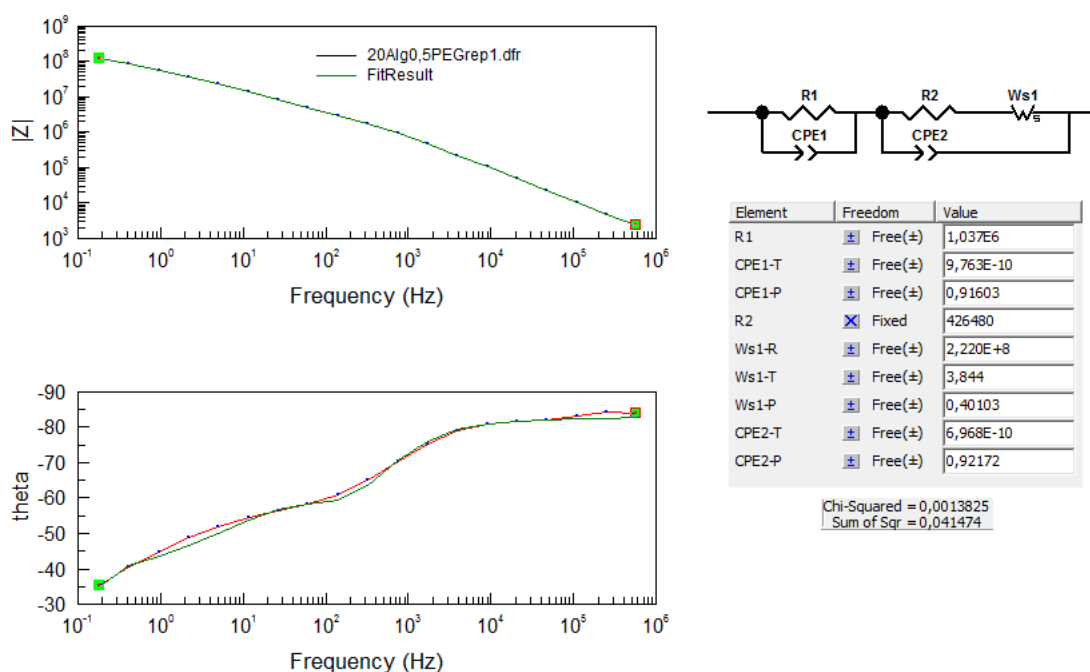
Elemento	4mL TS/0,4mL TBT	
	% Peso	% Atômico
Carbono	38,000	46,293
Oxigênio	52,119	47,667
Sódio	9,033	5,749
Tungstênio	0,047	0,004
Titânio	0,275	0,084
W/Na	0,005	0,001
Ti/Na	0,030	0,015
Ti/W	5,851	21,000
W/Ti	0,171	0,048

APÊNDICE D- Ajuste teórico para o espectro de bode dos filmes poliméricos.

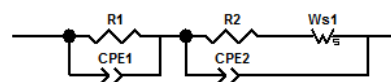
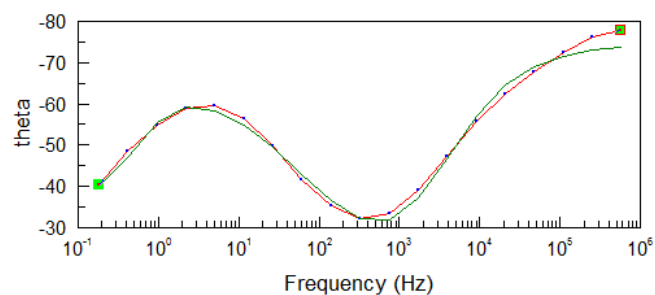
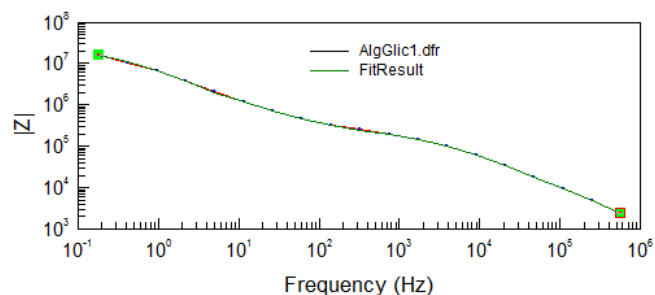
1 Filme A



2 Filme AP



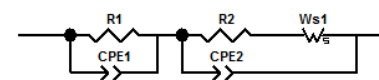
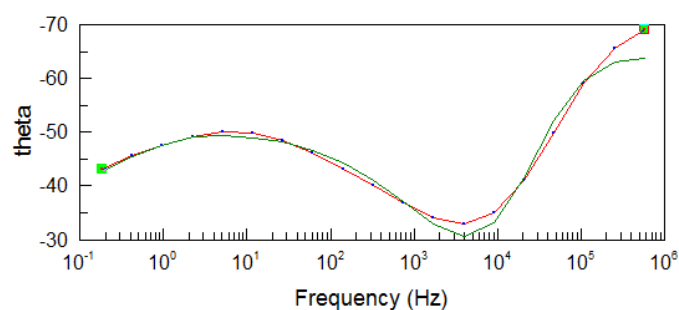
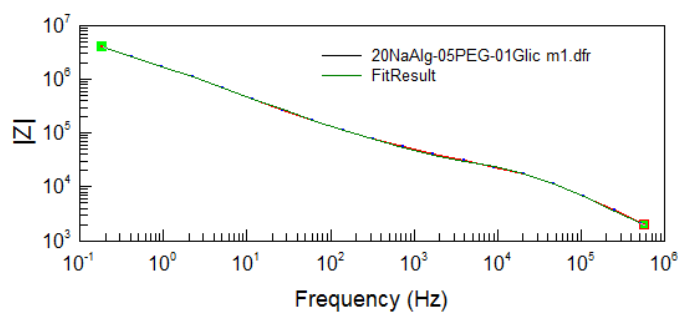
3 Filme AG



Element	Freedom	Value
R1	Free(±)	8,8915E6
CPE1-T	Free(±)	4,8608E-8
CPE1-P	Free(±)	0,92911
R2	Free(±)	182270
Ws1-R	Free(±)	1,7742E7
Ws1-T	Free(±)	3,491
Ws1-P	Free(±)	0,56854
CPE2-T	Free(±)	1,627E-9
CPE2-P	Free(±)	0,82493

Chi-Squared = 0,0018705
Sum of Sqr = 0,054243

4 Filme APG

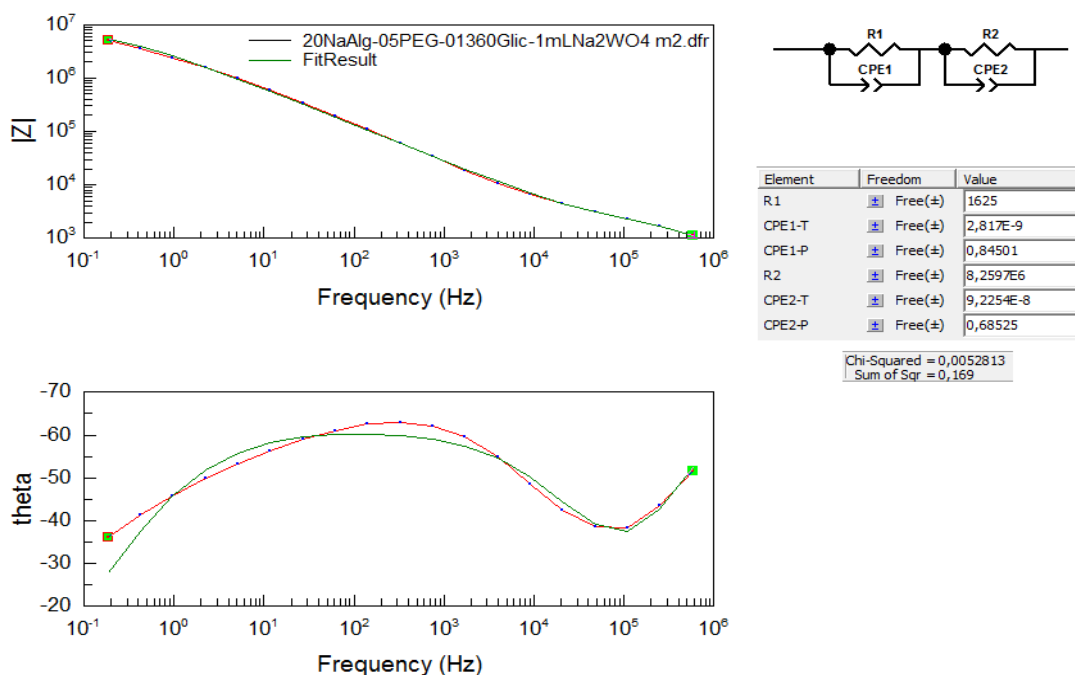


Element	Freedom	Value
R1	Free(±)	17556
CPE1-T	Free(±)	1,947E-9
CPE1-P	Free(±)	0,86494
R2	Free(±)	4,4852E7
Ws1-R	Fixed	2,1333E7
Ws1-T	Free(±)	0,15334
Ws1-P	Free(±)	2,226
CPE2-T	Free(±)	2,0348E-7
CPE2-P	Free(±)	0,56868

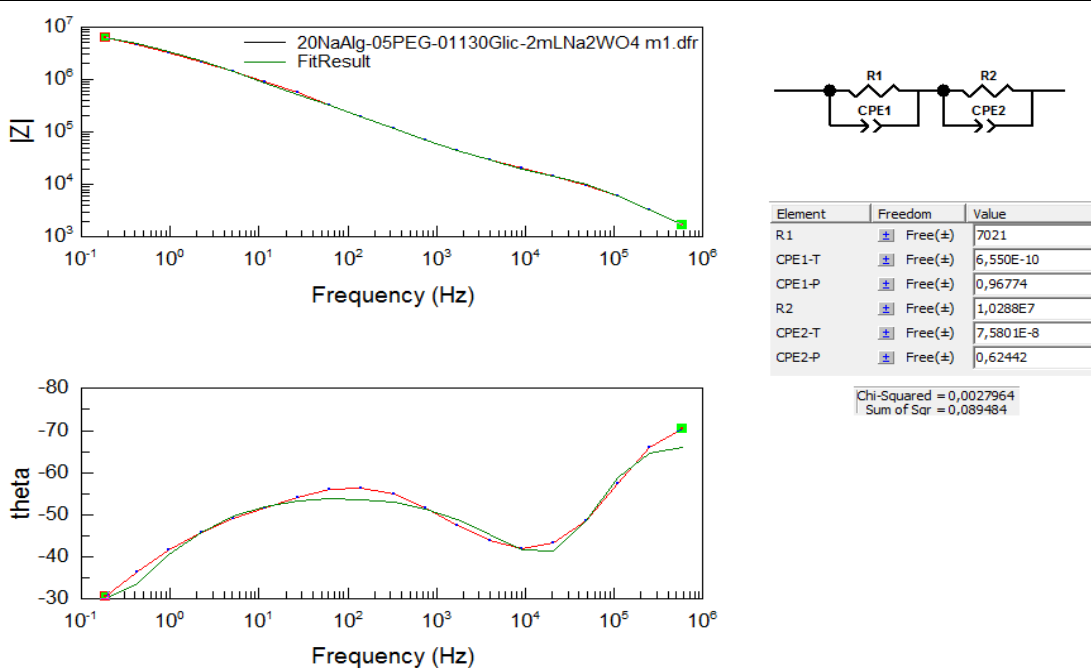
Chi-Squared = 0,0018384
Sum of Sqr = 0,053314

APÊNDICE E- Ajuste teórico para o espectro de bode dos filmes poliméricos com o sal de tungstato de sódio.

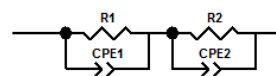
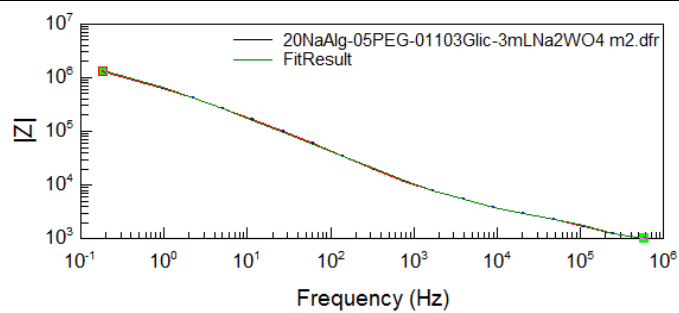
1 Filme APG-X₁TS



2 Filme APG-X₂TS

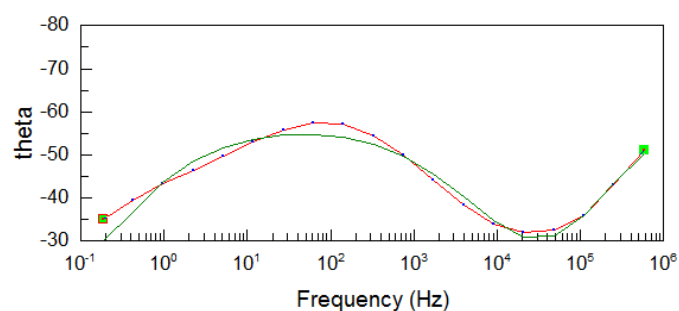


3 Filme APG-X₃TS

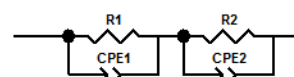
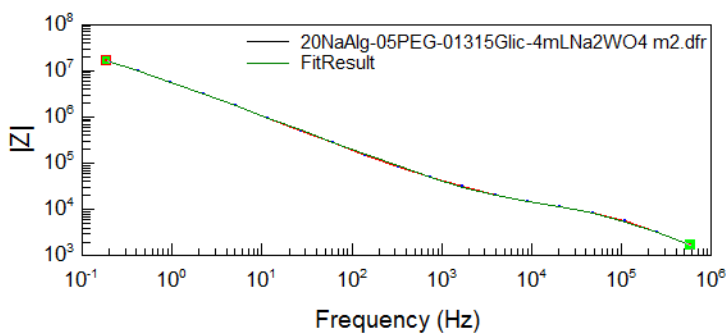


Element	Freedom	Value
R1	Free(±)	2036
CPE1-T	Free(±)	2,5024E-8
CPE1-P	Free(±)	0,71953
R2	Free(±)	2,2924E6
CPE2-T	Free(±)	3,965E-7
CPE2-P	Free(±)	0,63908

Chi-Squared = 0,0034119
Sum of Sqr = 0,10918

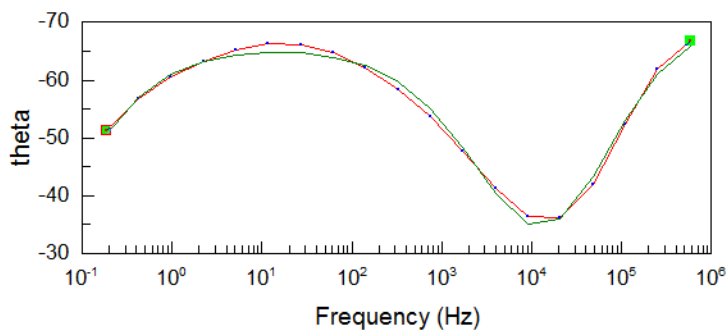


4 Filme APG-X₄TS



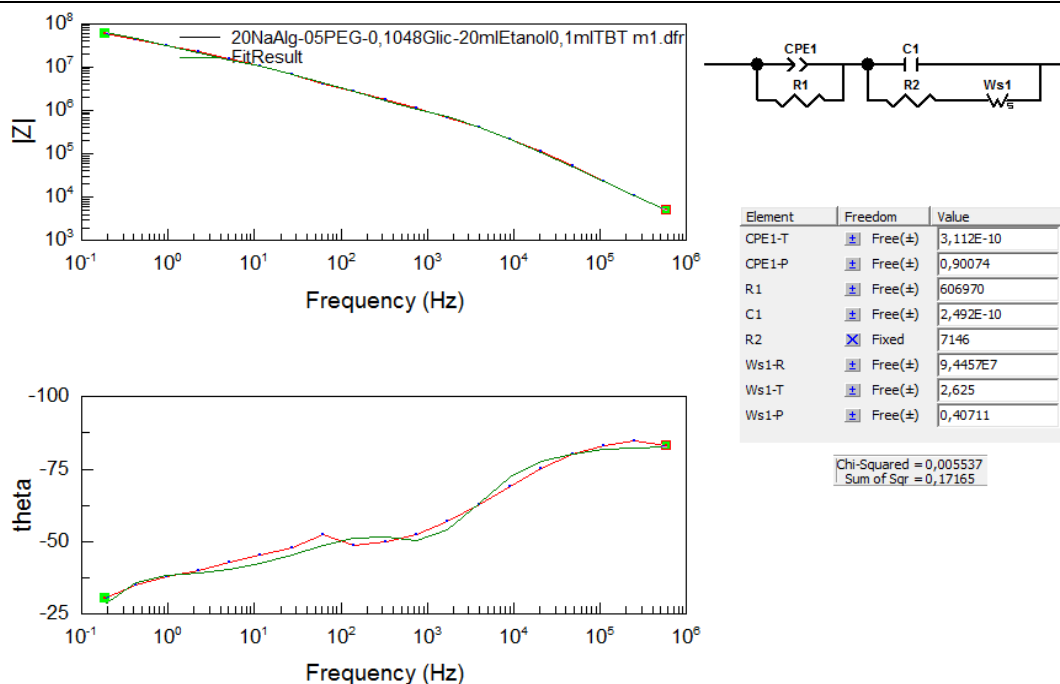
Element	Freedom	Value
R1	Free(±)	10704
CPE1-T	Free(±)	3,495E-9
CPE1-P	Free(±)	0,80838
R2	Free(±)	5,7397E7
CPE2-T	Free(±)	4,5158E-8
CPE2-P	Free(±)	0,73599

Chi-Squared = 0,0007624
Sum of Sqr = 0,024397

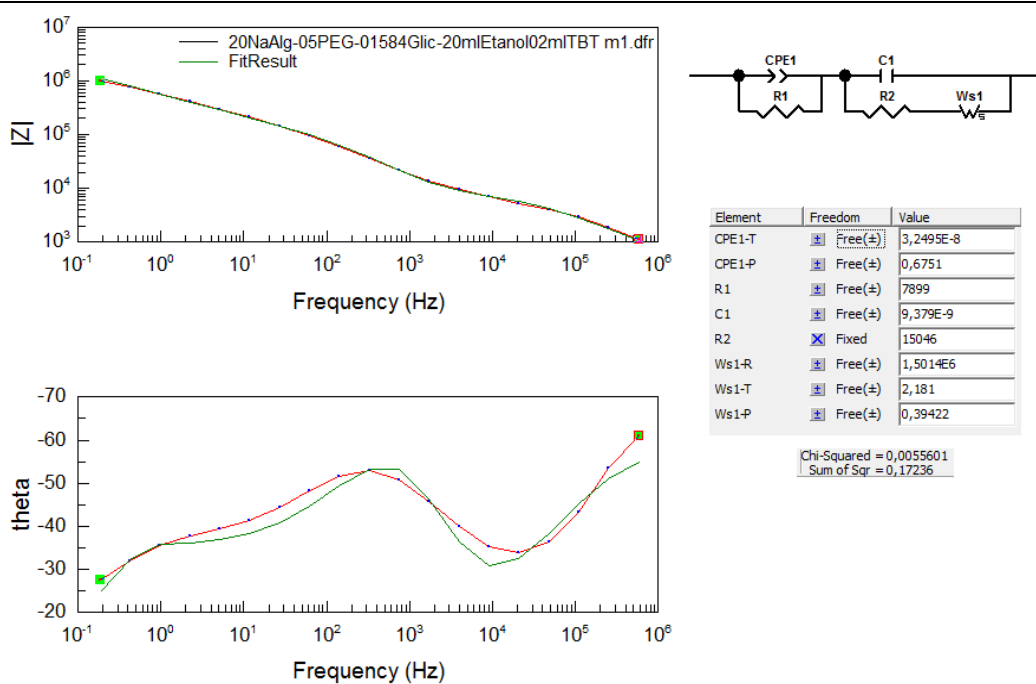


APÊNDICE F- Ajuste teórico para os espectros de bode dos filmes poliméricos com o sal de tetrabutóxido de titânio.

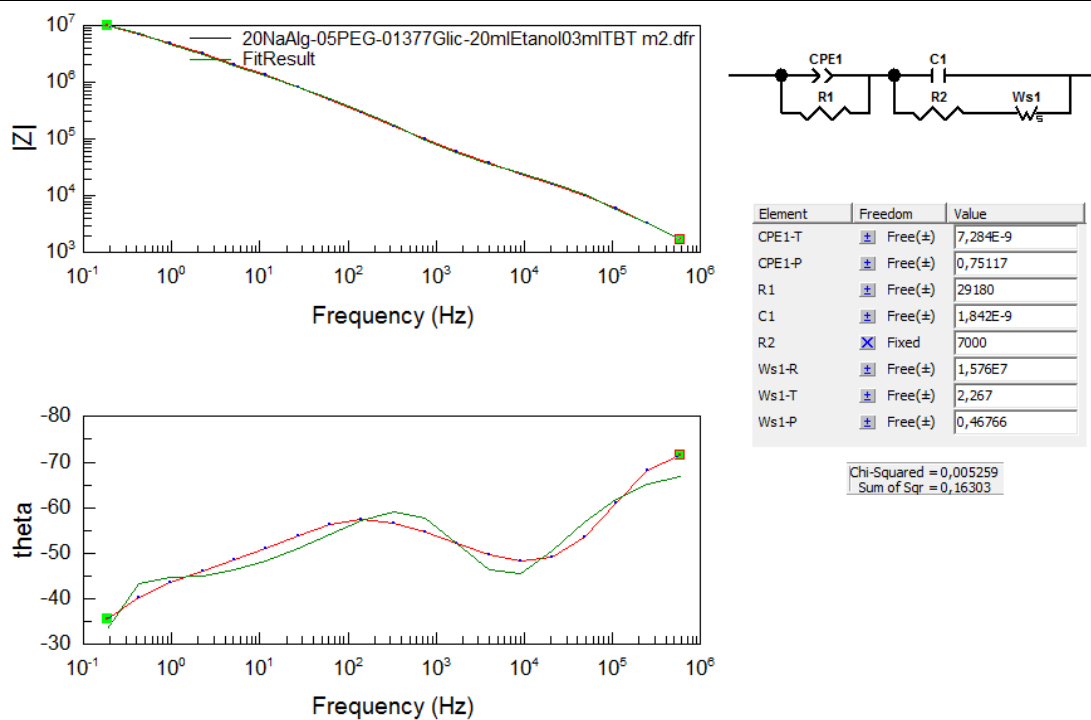
1 Filme APG-Y₁TBT



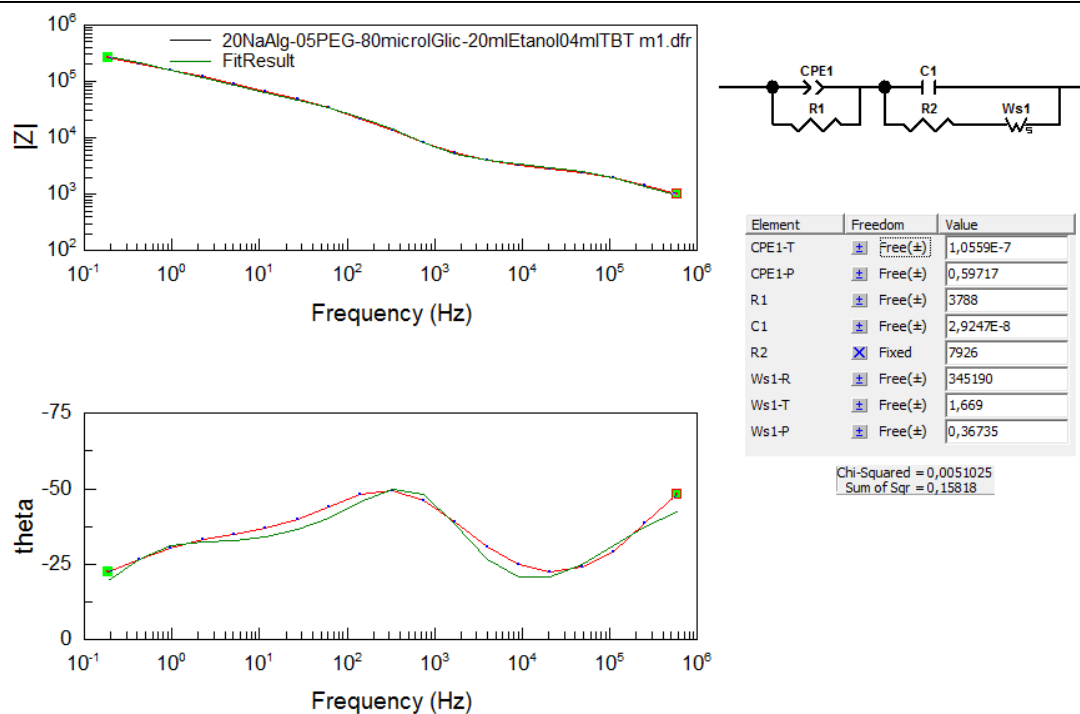
2 Filme APG-Y₂TBT



3 Filme APG-Y₃TBT



4 Filme APG-Y₄TBT



APÊNDICE G- Ajuste teórico para os espectros de bode dos filmes poliméricos com a associação dos sais de tungstato de sódio e tetrabutóxido de titânio.

5 Filme APG-X₄TSY₄TBT

